Цена 4 р. 50 к.

И. Ф. БЛИНОВ

# ХЛОРАТНЫЕ И ПЕРХЛОРАТНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

ОБОРОНГИЗ • 1941

И. Ф. БЛИНОВ

# ХЛОРАТНЫЕ И ПЕРХЛОРАТНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

ОПЕЧАТКИ

| Стр. | Строка | Напечатано | Должно быть | По чьей вине |
|---|---|---|---|---|
| 9 | 26 сверху | формальдегид | формамид | авт. |
| 16 | 11 „ | Аяко | Аякс | тип. |
| 19 | 1 снизу | 2 CO′ | ClO′ | тип. |
| 26 | 9 „ | Каста | Шрайбмана | авт. |
| 27 | табл. 4 | по данным Каста | по данным Шрайбмана | авт. |
| 53 | 2 сверху | дециметра | сантиметра | авт. |

И. Ф. Блинов, Хлоратные и перхлоратные ВВ

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО ОБОРОННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

МОСКВА 1941

5—2—4



В книге описаны различные способы получения и свойства хлоратов и перхлоратов, а также способы получения и свойства различных хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ, изготовлявшихся в различных странах.

Книга может служить пособием для студентов втузов и для научно-исследовательских работников, особенно для тех, кто избрал областью своей работы получение и изучение новых хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ.

---

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ II

Стр.

## ХЛОРАТНЫЕ И ПЕРХЛОРАТНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА



## ВВЕДЕНИЕ

Хлоратные взрывчатые вещества (хлоратиты) представляют собой смеси хлоратов с горючими добавками, главной составной частью которых являются обычно хлорноватокислый калий $KClO_3$ или хлорноватокислый натрий $NaClO_3$.

Взрывчатое разложение этих смесей обусловливается окислительным процессом, протекающим между хлоратом и горючими добавками. Разложение хлоратов протекает экзотермически, благодаря чему они являются очень активными окислителями. Поэтому из них можно получить взрывчатые смеси с любым горючим веществом, не прибегая при этом к очень тонкому измельчению и тесному смешению компонентов.

Это обстоятельство в сильной степени упрощает процесс производства хлоратитов, удешевляет их стоимость, а главное — неограниченно расширяет сырьевую базу, позволяя использовать в качестве составной части хлоратитов ненитрующиеся углеводороды (керосин, парафин, вазелин, смола и др.). Последнее обстоятельство имеет чрезвычайно большое значение в военное время. В мирное время, по примеру Германии, составы простейшего типа могут быть применены при взрывных работах, не требующих от ВВ большой силы взрыва, как, например, в калийной и соляной промышленности, каменоломнях, сельском и лесном хозяйстве и др. Все эти составы имеют меньшую чувствительность, чем смеси с нитросоединениями.

Смеси с нитросоединениями, как более мощные, должны применяться при подрывах пород повышенной крепости, а также неоднородных, слоистых и трещиноватых пород, в которых детонация простейших хлоратных составов происходит плохо, а также в открытых зарядах. Смеси с нитросоединениями могут также найти применение в комбинированных зарядах совместно с простейшими смесями.

Перхлоратные взрывчатые вещества (перхлоратиты), составной частью которых является перхлорат калия (содержание последнего в различных составах может колебаться от 25 до 85%), имеют меньшую чувствительность сравнительно с хлоратными взрывчатыми веществами вследствие эндотермичности разложения перхлората калия. Кроме того, при взрыве этих взрывчатых веществ получаются меньшие количества твердых веществ, чем при взрыве хлоратитов (при одинаковом кислородном балансе).

В соответствии с этим взрывчатые вещества на основе перхлората калия представляют больший интерес, чем хлоратные, однако вследствие того, что перхлорат калия является более дорогим продуктом, чем хлораты, стоимость перхлоратитов еще выше, чем хлоратитов.

Взрывчатые вещества на основе перхлората аммония (аммонперхлоратиты) содержат его обычно от 20 до 90%. При этом составы, предназначенные для закрытых работ, должны содержать нитраты щелочных металлов, чтобы связать соляную кислоту, образующуюся при детонации перхлората аммония.

Введение во взрывчатые смеси нитрата натрия вызывает образование твердого остатка в продуктах взрыва, снижающего взрывное действие и тем уничтожающего основное преимущество перхлората аммония — отсутствие твердого остатка при разложении. Взрывчатые смеси подобного рода не имеют никаких преимуществ по сравнению со смесями, приготовленными на основе перхлората калия, к тому же они весьма гигроскопичны.

Большего внимания заслуживают смеси, не содержащие в своем составе нитратов или с небольшим содержанием их. Имея повышенную чувствительность, близкую к хлоратным взрывчатым веществам, эти взрывчатые смеси обладают большой мощностью, близкой к высокопроцентным динамитам.

Применение хлоратов и перхлоратов расширяет сырьевую базу для производства ВВ, что имеет весьма большое значение в военное время, когда расход ВВ принимает громадные размеры. Кроме того, применение указанных солей для получения ВВ сокращает потребление связанного азота.

Англия для изготовления бластина еженедельно выпускала в военное время 60 *т* перхлората аммония, что позволяло приготовлять до 100 *т* взрывчатого вещества.

В Германии производство перхлоратных ВВ достигало 2000 *т* в месяц. Здесь же производилось большое количество хлоратных ВВ (статистические сведения отсутствуют).

Также сильно увеличилось производство этих взрывчатых веществ и в Италии; по Иццо, в конце войны на заводах Salviano (Ливорно) и Borgofranco di Ivrea производилось 60 *т* хлоратных взрывчатых веществ в сутки.

## ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ХЛОРАТНЫХ И ПЕРХЛОРАТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Главной составной частью хлоратных ВВ являются хлораты калия или натрия, получаемые синтетическим путем.

Хлорат калия впервые был получен в 1786 г. Бертолле (отсюда название «бертолетова соль») и применен им в качестве составной части взрывчатых смесей. В 1788 г. Бертолле предложил вводить в порох вместо калиевой селитры[1] * хлорат калия. Такой

* Ссылки на литературу помещены в конце первой и второй части.



порох состоял из 75% $KClO_3$, 12,5% S и 12,5% угля. Применение хлората калия увеличило силу взрыва, а главное, получалось ВВ бризантного действия. Замена в порохе калиевой селитры более активным хлоратом калия сильно увеличила чувствительность черного пороха. Порох с бертолетовой солью (хлоратный порох) оказался настолько чувствителен, что при попытке его изготовления произошел взрыв завода[2]. Это не остановило поисков новых хлоратных порохов, обладающих пониженной чувствительностью, для чего вместо серы в составы вводили ее соединения[3] или исключали ее совершенно[4]. Вместо угля вводили разные углеводороды, как сахар[5], крахмал[6], опилки[7] и др., а хлорат калия частично заменяли азотнокислыми солями[8], бихроматом калия[9], пикратами[10]. Но все же работать с этими взрывчатыми веществами было слишком опасно, ибо возбуждение взрыва воспламенением исключало их флегматизацию, вследствие чего применение их было ограничено.

Следующим этапом, оказавшим громадное влияние на развитие хлоратных взрывчатых веществ, является применение Блэйком[11] в 1869 г. в качестве возбудителя взрыва капсюля-детонатора, что позволило производить взрывчатые вещества пониженной чувствительности к удару и не взрывающиеся от огня. Для понижения чувствительности хлоратных взрывчатых смесей было предложено большое количество разнообразных веществ (флегматизаторов), как то: каучук[12], спермацет[13], воск, сало, смола[14], деготь[15], глицерин[16], стеарин, парафин[17], вазелин, нафта[18], консистентные жирные кислоты[19], масла, обращенные в консистентное состояние мылами[20], льняное масло[21], касторовое масло[22], горный воск и камфара[23], жир[24], сплавы из вазелина, парафина и канифоли[25] и др.

Все эти предложения, устраняя основной недостаток хлоратных взрывчатых веществ, — высокую чувствительность к механическим воздействиям, не давали, однако, полного решения вопроса, ибо хлоратные взрывчатые вещества с подобными примесями в отсутствии нитросоединений вследствие несовершенства технологического процесса (недостаточное измельчение хлоратов и плохое смешение составных частей) и недостаточной мощности начального импульса были сравнительно слабы. Для повышения бризантного действия было предложено наряду с указанными добавками вводить в состав хлоратных ВВ нитрованные углеводороды (нитроароматические углеводороды, органические нитраты и др.), что в свою очередь повлекло за собой повышение их чувствительности. Большим шагом вперед явилось предложение Стрита[26] (1897 г.), вводившего в хлоратные смеси нитрованные углеводороды с низкой точкой плавления *, а в качестве флегматизатора — касторовое масло, что дало возможность получать взрывчатые вещества, обладающие наряду с малой чувствительностью большой бризантностью. Эти взрывчатые вещества,

* Сплавы из нитропроизводных, кроме своей пластичности, к тому же лучше растворяют флегматизаторы.

известные под названием «шеддитов» (по месту своего производства в Шедде, Верхняя Савойя, Франция), нашли широкое применение в подрывном деле.

Для придания взрывчатым веществам пластичности применяли жидкие нитроароматические углеводороды, желатинированные нитроклетчаткой [27], и смеси из хлоратов с желатинированным нитроглицерином [28].

Кроме пластичных инертных добавок, для уменьшения чувствительности хлоратных взрывчатых веществ, а также для удешевления их стоимости было предложено часть хлоратных солей заменять калиевой или натриевой селитрой [29]. Варьируя соотношение между хлоратом и селитрой, можно получать ВВ различной силы.

Для устранения слеживаемости и спекаемости хлоратных ВВ был предложен целый ряд пористых веществ, препятствующих самоуплотнению (спекаемости), как то: пробковая мука [30], кизельгур [31], древесная мука [32] и др.

Слеживаемость понижалась также превращением хлоратных взрывчатых веществ в зерненое состояние с одновременной обработкой их вяжущими веществами, что делало их также менее опасными по отношению к огню.

При зернении часто употребляли гумми и смолу [33], парафин [34], крахмал [35], воск [36] и др.

Такого рода добавки были практически использованы при производстве в США пороха «Комет» [37] ($^2/_3$ ч. хлората калия и $^1/_3$ ч. еловой смолы), а в Германии и Англии — во взрывчатом веществе Стиля [38], называемом в Германии порохом «Силезия» и состоявшем из хлората калия и из обработанной азотной кислотой смеси смолы и крахмала.

В качестве веществ, увеличивающих детонирующую способность хлоратных взрывчатых веществ, были предложены окислы металлов [39], перманганат калия [40], хлористая медь [41] и нитроглицерин [42].

Для повышения температуры взрыва, а следовательно, и силы взрыва, были предложены составы, содержащие металлы [43] (главным образом алюминий).

Уменьшение опасности при обращении с хлоратными взрывчатыми смесями, кроме флегматизации составов, достигается и тем, что составные части — хлорат и жидкие горючие вещества — смешивают (напитывают) только перед употреблением. Впервые подобные взрывчатые вещества были предложены Шпренгелем [44] в 1871 г., применившим в качестве горючего бензол, нитробензол и сероуглерод, которыми он пропитывал простые кубики или лепешки хлората. В дальнейшем было предложено много таких взрывчатых смесей, названных «составами Шпренгеля». Так, например, Дивин [45] предложил состав «Рэкка-рокк», состоящий из 79% $KClO_3$ и 21% нитробензола; Тэлвей [46] — смесь хлората с керосином и скипидаром; Лащинский [47] — «медзянкит», состоящий из 90% $KClO_3$ + 10% керосина или 88% $NaClO_3$ + 12% керосина; Иевлев [48] — «Прометей», состоящий из $KClO_3 + MnO_2$ + жидкое горючее; Вэн и Сидней [49] — «клерокс», состоящий из $KClO_3$, керосина, касторового масла, льняного масла и нитротолуола; Вульф [50] — смесь хлоратов с легколетучими углеводородами (бутан), и, наконец, следует указать на немецкий хлоратит 3 [51], состоящий из $KClO_3$, керосина и древесной муки.



Применение капсюля-детонатора для инициирования хлоратных взрывчатых веществ создало условия для производства, главным образом, составов, не взрывающихся от пламени. Что же касается порохоподобных составов, то применение их было довольно ограничено. Здесь можно указать лишь единичные случаи их практического использования, например в составах рашит II [52] (хлорат калия + вещества, богатые углеродом, + связывающие вещества для затвердевания). Были предложены также смеси с карнаульским воском и ликоподием [53], с сахаром и антрацитом [54], с дегтем и углем [55].

Среди хлоратных смесей имеются также и антигризутные составы, применявшиеся только в войну 1914—1918 гг. вследствие недостатка селитры, но вскоре опять вытесненные аммиачноселитренными взрывчатыми веществами. В качестве образцов антигризутных составов можно указать на коронит V и коленкоронит III, содержащие хлорат калия, поваренную соль, парафин, нафталин или нитронафталин, древесную муку и нитроглицерин.

Подобно аммиачно-селитренным смесям были предложены также хлоратные составы с низкой температурой плавления (70—140°), которые возможно применять в плавленом состоянии [56]. В качестве добавок, понижающих температуру плавления, служат ацетамид, мочевина, форма[illegible]гид, дициандиамид.

Хлорат натрия в качестве составной части взрывчатых смесей стали применять гораздо позже хлората калия. Впервые хлорат натрия был предложен для взрывчатых веществ в 1862 г. Гаррисоном [57], но практическое использование его начинается с введением шеддитов. В дальнейшем производство взрывчатых смесей на основе хлората натрия быстро увеличивается, что приводит к постепенному вытеснению хлората калия.

Хлоратные взрывчатые вещества приобрели техническое значение лишь после того, когда стало возможным получать дешевое сырье — хлораты — в результате электрохимического способа производства их на базе дешевой электроэнергии (гидроэнергии). Способ получения хлоратов электрохимическим путем впервые был разработан в 1851 г. Уаттом [58], но практически применен значительно позже — в 1886 г. в Швейцарии [59].

В 1895—1896 гг. Корбен [60] для получения хлоратов электрохимическим путем построил в Шедде завод с большой производственной мощностью, а на базе этих солей было организовано производство хлоратных взрывчатых веществ. Это положило начало развитию новой отрасли промышленности — хлоратных взрывчатых веществ, по производству которых Франция занимала первое место.

Развитие взрывчатых веществ на основе перхлората калия могло итти независимо от его синтеза, так как он встречает-

ся в природе. Например, в чилийской селитре его находится до 4%. Перхлорат калия впервые был рекомендован для взрывчатых веществ Ниссером[61] в 1865 г. Практическое же значение перхлораты приобрели значительно позже — с введением электрохимического способа их получения. Все же значительная часть взрывчатых веществ производилась с перхлоратом, полученным при рафинировании чилийской селитры (например, с 1904 г. в Германии).

О перхлорате аммония, как о составной части взрывчатых веществ, впервые упоминает Нобель (1888 г.)[62]. Но практически пригодные взрывчатые вещества с перхлоратом аммония были предложены лишь в 1895 г. Альвизи[63]. К числу взрывчатых веществ на основе перхлората аммония могут быть отнесены: манляниты — взрывчатые вещества, сходные с черным порохом; пороха Каннеля — смеси перхлората аммония с каннельским углем; кремонит — смеси перхлората аммония с пикриновой кислотой, тринитрокрезолом и их солями; кратиты — смеси перхлората аммония с нитроглицерином и нитроклетчаткой. Карльсон[64] применил в карльсонитах перхлорат аммония вместе с углем, древесной мукой, сахаром и углеводородами.

Порохоподобные смеси с перхлоратом аммония не имели сколько-нибудь существенного практического значения. Начало практическому применению этих взрывчатых веществ было положено Ионком[65] (1899 г.), предложившим составы с нитратами аммония, натрия и бария, долгое время затем изготовлявшиеся в Бельгии.

Во время войны 1914—1918 гг. производство хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ во всех странах значительно увеличилось, во-первых, потому, что спрос на взрывчатые вещества повысился вообще, но, главным образом, вследствие того, что хлораты и перхлораты были призваны заменить применявшиеся в горной промышленности важные для военных целей и сельского хозяйства нитраты. Хлоратиты и особенно перхлоратиты применялись в значительных количествах и непосредственно для военных целей. Например, за время войны во Франции, где производство хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ достигло больших размеров, было подано для траншейной артиллерии 112 тыс. *т* хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ, что составляет 20% общего количества использованных для этой цели взрывчатых веществ. На втором месте после Франции по объему производства этих взрывчатых веществ во время войны стояла Германия, отрезанная блокадой от основного в то время источника связанного азота — чилийской селитры.

Из-за недостатка связанного азота составы с хлоратами и перхлоратами в военное время большею частью не содержали нитросоединений. Во Франции для замены их использовали в большом количестве парафин, а затем вазелин, в Германии — керосин (в медзячките), смолу (в «Силезии»), нафталин. В составы вводились также продукты промежуточной степени нитрации (моно- и динитросоединения) или отходы продуктов нитрации с пониженной кондицией.

По окончании войны вследствие наличия колоссальных запасов нитросоединений большое значение приобретают более мощные смеси (Германия), содержащие, главным образом, ди- и тринитросоединения.

К послевоенному периоду относится весьма важное мероприятие — стандартизация (унификация) составов хлоратитов и перхлоратитов, произведенная в Германии в 1923 г., сократившая до трех число применяемых составов каждого (вместо 27 хлоратитов и 30 перхлоратитов).

---

ЧАСТЬ I

# ХЛОРАТЫ И ПЕРХЛОРАТЫ

ГЛАВА I

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРАТОВ И ПЕРХЛОРАТОВ

Хлораты могут быть получены химическим или электрохимическим способом. Наиболее старым способом является химический, осуществленный в промышленном масштабе в Англии в 1847 г. Приводим краткое описание этих способов.

### Химический способ получения хлоратв калия

При пропускании хлора через нагретый до температуры 70—80° раствор едкого кали наряду с хлоридом образуется хлорат калия. Едкий кали является дорогим продуктом, а поэтому хлорируют обычно более дешевое и более доступное известковое молоко и уже из образовавшегося хлората кальция обменной реакцией с KCl получают хлорат калия (способ Либиха).

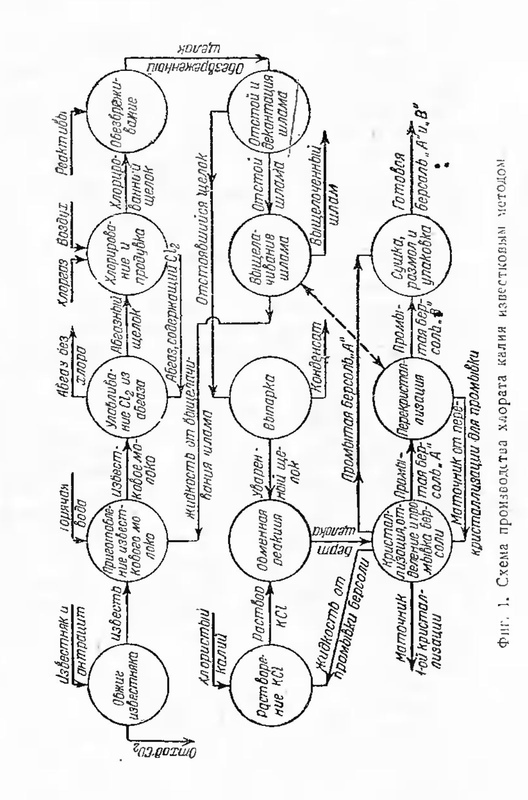
Процесс производства хлората калия по способу Либиха состоит из следующих фаз (см. схему на фиг. 1):

1) приготовление извести (обжиг) и известкового молока;
2) хлорирование;
3) обезвреживание хлорированного шелока;
4) отделение шлама;
5) выпарка;
6) реакция обменного разложения между $Ca(ClO_3)_2$ и KCl;
7) кристаллизация (первая и вторая с вымораживанием);
8) сушка;
9) измельчение.

Основной стадией процесса изготовления хлоратов является хлорирование, которое производится по большей части в чугунных абсорберах с механическим перемешиванием. Концентрация хлорируемого известкового молока 120—130 *г/л*.

В последнее время разработаны способы хлорирования в башнях [66]. При этом концентрацию хлорируемого известкового молока можно повысить до 240—250 *г/л*, что позволяет вести процесс без выпарки.






Фиг. 1. Схема производства хлората калия известковым методом

Хлорирование происходит с выделением тепла, а поэтому температура известкового молока постепенно повышается и самопроизвольно доходит до температуры, при которой происходит образование хлората * (70—80°). При этом к концу хлорирования должен быть некоторый избыток хлора, так как в противном случае снижается выход хлората.

В хлорированном щелоке содержится растворенный хлор и неразложившийся гипохлорит, которые при дальнейших операциях оказывают сильное корродирующее воздействие на аппаратуру. Поэтому щелок после хлорирования подвергают обезвреживанию.

Обезвреживание производится в специальных баках объемом 15—20 $м^3$ или в тех же башнях для хлорирования, при температуре 60—70°. Обезвреживанию предшествует 10—15-минутное продувание воздуха через нагретый до температуры 70—75° щелок.

Для обезвреживания применяют неорганические (аммиак, гипосульфит) или органические (главным образом меласса) восстановители.

Кроме хлора и гипохлорита, щелок содержит нерастворимые примеси (шлам), состав которых зависит от состава извести, применяемой для хлорирования. Обычно шлам состоит в основном из углекислого кальция, соединений железа, алюминия и кремния. Если щелок недохлорирован, то шлама особенно много и главная масса его состоит из $Ca(OH)_2$. С повышением концентрации щелока содержание шлама увеличивается. Этот шлам отделяется либо отстаиванием либо на фильтрпрессах, что значительно быстрее.

Для увеличения концентрации щелока и, следовательно, для наиболее полного выделения кристаллов хлората его упаривают. При этом выход хлората увеличивается вследствие того, что растворимость $KClO_3$ понижается с повышением концентрации хлористого кальция.

Выпарка производится либо до реакции обменного разложения (немецкий способ) либо после ее (английский способ). Немецкий способ сложнее и требует громоздкой аппаратуры, поэтому реже применяется на практике.

Выпарку производят в двух- или трехкорпусных вакуумаппаратах.

Предельные концентрации упариваемых щелоков зависят от температуры кристаллизации, от количества избыточного хлористого калия, а также от того, производят ли реакцию обменного разложения с твердым хлористым калием или его раствором.

После выпарных аппаратов упаренный щелок поступает в баки для отстоя и оттуда в баки обменной реакции. В случае упарки щелока после реакции обменного разложения упаренный щелок поступает из выпарных аппаратов непосредственно в напорные баки над кристаллизаторами.

* При указанной концентрации охлаждения абсорберов не требуется.



Для перевода хлората кальция в хлорат калия хлорированный щелок обрабатывают хлористым калием. Реакция проходит по уравнению:

$$Ca(ClO_3)_2 + 2KCl = 2KClO_3 + CaCl_2$$

При правильно проведенной реакции обменного разложения в получаемом бертолетовом щелоке содержатся только хлорат калия и хлористый кальций. Обычно же при этой реакции дают избыток хлористого калия в 2—5% против теоретически необходимого *, так как наличие хлористого калия в бертолетовом щелоке увеличивает процент выделения хлората калия при кристаллизации.

Большинство заводов производит реакцию обменного разложения с твердым хлористым калием.

Реакцию обменного разложения производят в цилиндрическом резервуаре с коническим дном, снабженном мешалкой.

Бертолетовый щелок из обменника самотеком поступает в непрерывно действующий кристаллизатор Цана, представляющий собой металлическую трубу длиной 10 *м* и диаметром 0,5 *м*, закрытую с обоих концов крышками с отверстиями для входа щелока и для выхода маточного щелока с кристаллами. За время прохождения через кристаллизатор (5—15 мин.) щелок успевает охладиться до комнатной температуры. При охлаждении щелока из него выделяется большая часть находящегося в нем хлората калия, так как растворимость его как в воде, так и в растворах хлористого кальция с понижением температуры сильно понижается, в то время как растворимость $CaCl_2$, которая вообще значительно больше растворимости хлората калия, зависит от температуры в меньшей степени. Поэтому он почти весь остается в растворе.

Для более полного выделения хлората калия из бертолетового щелока последний подвергается вымораживанию путем охлаждения до 10—20° ниже нуля. Кристаллы хлората калия, выделяющиеся при низкой температуре, обычно больше загрязнены примесями, и при отделении их от холодного маточника в них остается больше неотжатой жидкости.

Основной примесью хлората калия, отделенного от маточного щелока, является хлористый кальций. Содержание хлористого кальция и большинства других примесей значительно уменьшается промывкой хлората. Освобождение кристаллов от маточника и промывка их производятся на нутч-фильтре или центрофуге.

Хлорат первой кристаллизации содержит сравнительно большое количество примесей — до 0,15—0,25% $CaCl_2$, до 0,20% нерастворимых примесей; поэтому для получения более чистого про-

* По исследованиям Шрайбмана, целесообразнее давать избыток KCl в 15—25%.

дукта соль первой кристаллизации перекристаллизовывают вторично.

Промытый и отжатый хлорат калия содержит 4—5% влаги, для удаления которой его сушат *. Сушку можно производить в сушильных аппаратах, применяемых для сушки аммиачной селитры **, например, в сушильном барабане. Температура сушки может достигать 150°. Содержание влаги после сушки 0,1—0,2%.

Измельчение хлоратов лучше всего производить на месте потребления. Для измельчения их можно использовать самые разнообразные аппараты тонкого дробления (дезинтеграторы, мельницы типа Аякс, Перплекс, мельницы с крестовинами, молотковые и кольцевые, мельницу Кента и др.).

Для **просеивания** хлората применяют сита барабанного типа (бураты), трясучки и другие аппараты. Просеивание иногда заменяют воздушной сепарацией. Кроме того, можно применить размольную установку, соединенную в одно целое с воздушным сепаратором, из которого крупные кристаллы хлората снова попадают на измельчение.

Сушка и измельчение хлоратов сами по себе не являются опасными операциями, когда хлораты не загрязнены органическими примесями и не соприкасаются с горючими веществами. Поэтому в производственных помещениях не должно быть деревянной аппаратуры и деревянных перекрытий и площадок, а также должна соблюдаться чистота. Особенно следует следить за тем, чтобы в хлорат не попадало машинное масло.

Следует обратить внимание на спецодежду обслуживающего персонала. Спецодежду нужно изготовлять из плотного материала, неспособного пропитываться солью, и чаще стирать.

Кроме известкового способа получения хлоратов, разработан ряд других способов, исходящих из хлорирования соды ($Na_2CO_3$), едкого натра (каустиковый способ), окиси магния и, наконец, окиси цинка, которые в настоящее время имеют весьма небольшое практическое значение.

## Химический способ получения хлората натрия

Получение хлората натрия весьма сходно с описанным выше способом получения хлората калия, но только реакция обменного разложения проводится после выделения выпаркой основной массы хлористого кальция (метод Печинея или немецкий способ). Схема получения хлората натрия представлена на фиг. 2.

Выпарка производится до плотности 48° Бомé. При охлаждении этого щелока из него выделяются кристаллы $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Выделившийся хлорид отделяют от маточника на центрифугах.

---

* Сушку хлоратов следует производить на месте их производства, так как при хранении влажной соли она может затвердеть почти до монолита, а тара, в которой хранится влажная соль, сильно портится.

** Мы не согласны с утверждением Шрайбмана, который сушку $KClO_3$ рекомендует производить в вакуумсушилке, так как, по его мнению, иначе может получиться взрыв.



Фиг. 2 Схема производства хлората натрия известковым методом.

Более полное выделение $CaCl_2$ получается ■ виде оксихлорида. В этом случае к подогретому хлорированному щелоку или к маточному щелоку после выделения части хлористого кальция прибавляют указанным выше способом известь из расчета 3 моля на 1 моль $CaCl_2$, содержащегося ■ щелоке. По охлаждении выпадает оксихлорид примерного состава:

$$3CaO \cdot CaCl_2 \cdot 15H_2O$$

Маточный щелок, освобожденный от основной массы хлористого кальция, разбавляют до удельного веса 1,30—1,35, подогревают до 30—35° ■ прибавляют теплый раствор сульфата натрия.

Происходит следующая реакция:

$$Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6Na_2SO_4 = 6CaSO_4 + 2NaClO_3 + 10NaCl$$

Получившийся осадок гипса отделяют ■ промывают горячей водой.

Щелок, получившийся после реакции обменного разложения, упаривают до удельного веса 1,48—1,51, при этом выделяется большая часть хлористого натрия. По охлаждении этого щелока из него выделяется хлорат натрия с примесью 1% посторонних веществ.

Дальнейшая обработка $NaClO_3$ аналогична обработке хлората калия.

## Электрохимический способ получения хлората калия

Электрохимический способ получения хлората калия находит промышленное применение и быстро развивается в первую очередь ■ странах, имеющих дешевую электроэнергию — гидроэнергию (Франция, Швеция, Швейцария). Через 10—15 лет после начала работы первой установки больше 50% мирового производства хлоратов производилось электрохимическим путем. Наибольшее значение способ этот приобрел во время войны 1914—1918 гг.: так, например, во Франции во время войны ■ спешном порядке было построено несколько установок с большой производственной мощностью. В послевоенные годы вследствие избытка хлора и большого спроса на каустик электрохимический метод несколько потерял свое значение. В последние годы, однако, вновь замечается поворот к нему; например, только в одной Франции в 1929 г. было получено 10 000 *т* хлората электролизом.

Основное преимущество электрохимического способа сравнительно со способом химического получения хлоратов состоит в сокращении числа операций и в отсутствии отходов. При этом исключаются следующие операции: подготовка известкового молока, хлорирование, очистка от шлама, выпарка, реакция обменного разложения. В соответствии с этим стоимость оборудования значительно дешевле, чем при химическом способе.

По электрохимическому способу хлорат калия получают электролизом раствора хлористого калия в ванне без диафрагмы.

При прохождении постоянного тока через раствор хлорида на аноде выделяется хлор, ■ на катоде водород, в растворе же образуется щелочь. Суммарная реакция этого процесса выражается уравнением:

$$2KCl + H_2O + 2\oplus + 2\ominus = Cl_2 + H_2 + 2KOH.$$

Газообразный хлор, образующийся при разряде $Cl'$-ионов, частью растворяется ■ воде, частью действует на щелочь, образовавшуюся около катода, по уравнению:

$$Cl_2 + KOH = HClO + KCl$$

$$HClO + KOH = KClO + H_2O$$

Суммарное уравнение электролитического окисления хлорида в гипохлорит выражается следующим уравнением:

$$Cl_2 + 2KOH = KClO + KCl + H_2O$$

Образовавшийся гипохлорит, электролитически диссоциируя, дает ■ электролите ионы $ClO'$, принимающие участие ■ переносе тока и разряжающиеся на аноде, причем одновременно с этим на катоде разряжается водородный ион воды:

$$KClO \rightleftarrows K^{\cdot} + ClO'$$

$$6ClO' + 3H_2O + 6\oplus = 2ClO_3' + 4Cl' + 6H^{\cdot} + 1{,}5O_2$$

$$6H^{\cdot} + 6OH' + 6\ominus = 3H_2 + 6OH'$$

Таким образом результатом процесса будет образование хлората и кислорода на аноде и водорода на катоде.

Складывая вышеприведенные уравнения, получаем суммарное уравнение следующего вида:

$$2KCl + 9H_2O + 18\oplus + 18\ominus = 2KClO_3 + 9H_2 + 1{,}5O_2$$

Наряду с образованием хлората при анодном восстановлении хлорат калия в кислой среде образуется еще и химическим путем за счет окисления $ClO'$ хлорноватистой кислотой. При этом $HClO$ восстанавливается до $HCl$, которая реагирует с $ClO'$, образуя $Cl'$ и снова $HClO$. Вновь образовавшаяся хлорноватистая кислота окисляет новое количество $ClO'$ ■ $ClO_3'$, опять восстанавливается сама до $HCl$. Процесс этот продолжается до перевода почти всех ионов $ClO'$ в $ClO_3'$. Эти реакции могут быть выражены следующими уравнениями:

$$ClO' + 2HClO = ClO_3' + 2HCl$$

$$ClO' + 2HCl = 2Cl' + 2HClO$$

Суммируя эти уравнения, получим:

$$3ClO' = ClO'_3 + 2Cl'$$

Значение реакции самоокисления видно из того, что ■ нейтральной среде максимальный выход по току составляет 66,7%, в кислой же среде выход может достигнуть 95%, т. е. за счет этой реакции выход повышается на 28,3%.

Кислотность в ванне, создаваемая непрерывным или периодическим введением соляной кислоты, должна быть не выше 0,03—0,05$N$, так как ■ кислой среде вместо электролиза хлорида начинается электролиз соляной кислоты и тем в большей степени, чем выше кислотность электролита.

Скорость реакции самоокисления растет не только с увеличением кислотности, но и с повышением температуры электролита. Максимальная температура электролита обусловливается материалом анода. Для платиновых анодов она достигает 70—80°. для магнетитовых 65—70° и для графитовых 40—50° (при более высоких температурах электролита получается большой износ анодов).

Лучшими анодами с точки зрения выхода хлората и меньшего износа являются платиновые, но вследствие высокой цены на платину они применяются значительно реже, чем магнетитовые и особенно графитовые, которые ■ настоящее время являются наиболее распространенными.

Ванны с графитовыми и магнетитовыми электродами оборудованы искусственным охлаждением.

Для катодов большей частью применяют железо или чугун. Однако при электролизе растворов хлоридов такие катоды быстро разъедаются и приходят в негодность. Кроме того, на катодах вследствие выделения водорода происходит так называемое катодное восстановление:

$$ClO' + 2H^{\cdot} + 2\ominus = Cl' + H_2O$$

и

$$ClO_3' + 6H^{\cdot} + 6\ominus = Cl' + 3H_2O$$

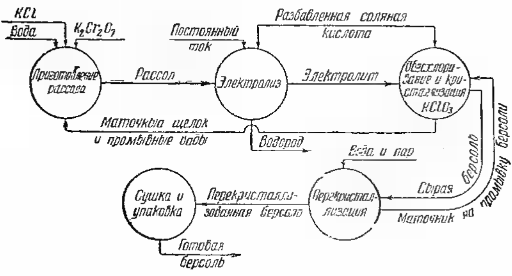
Для уменьшения разъедания катода и катодного восстановления к электролиту прибавляют 10—12 *г/л* бихромата, который, как предполагают, образует на катоде пленку из хромовокислой окиси хрома.

Электролиз производится в непрерывно или периодически действующих ваннах. В непрерывно действующих ваннах поступление хлорида и удаление получившегося хлората происходят непрерывно, и, следовательно, концентрация электролита в ванне остается постоянной. В периодически действующих ваннах концентрация хлорида и образующегося хлората непрерывно изменяется; содержание KCl в растворе, поступающем на электролиз, обычно равно 250 *г/л*. Электролиз прекращается по достижении концентрации хлората ■ 150—200 *г/л*.

Конструкции применяемых ванн весьма разнообразны. Лучшими считаются ванна Ангела и ванна Аусситского общества.



Электролитические установки для получения хлоратов обычно имеют несколько ванн, соединенных в батареи. Электролиз проводят большей частью при плотности тока 200 A и при напряжении тока 3,6 V (для платиновых анодов соответственно 300—500 A и 4,5—5,6 V) [67]. Плотность тока на аноде составляет 0,01—0,1 *А/см²* (в зависимости от материала анода) [68].




Фиг. 3. Схема получения хлората калия электролизом раствора KCl.

По окончании электролиза жидкость поступает из ванн в кристаллизаторы. При охлаждении раствора до 10—20° в нем остается после кристаллизации 15—20 *г/л* $KClO_3$, а при вымораживании до —10° остается только 6—8 *г/л*. Но поскольку маточный раствор после донасыщения снова идет на электролиз, то необходимость в вымораживании отпадает.

В Шедде (Франция), где сосредоточено производство хлоратных взрывчатых веществ, электролизу подвергают 24%-ный раствор хлористого калия, причем процесс ведут до тех пор, пока при температуре 75° хлорат калия не начнет выкристаллизовываться в электролизере. После этого раствор спускают в ванны для первой кристаллизации, а маточник, содержащий 1—3% хлората, по добавлении хлористого калия снова направляют ■ электролизер.

Дальнейшая обработка полученного хлората производится так же, как при химическом способе.

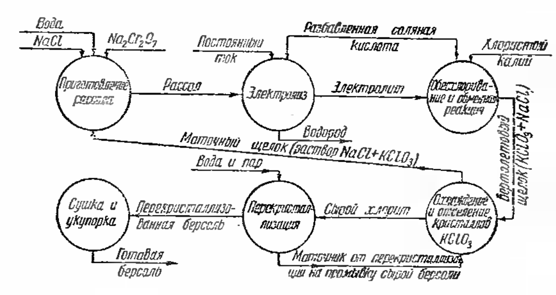
Схема электрохимического способа получения хлората калия приведена на фиг. 3.

При производстве хлората калия часто предпочитают вначале получать хлорат натрия электролизом хлористого натрия и затем уже обменным разложением хлората натрия с хлористым калием получают $KClO_3$. В этом случае электролиз начинается при содержании около 270 *г/л* NaCl и прекращается при концентрации хлората натрия в 300—350 *г/л*.

При охлаждении щелока, полученного после реакции обменного разложения

$$NaClO_3 + KCl = KClO_3 + NaCl$$

до 10—20° в маточной жидкости остается 60—80 *г/л* $KClO_3$, а при вымораживании до —10° в ней остается 30—40 *г/л*. Маточный щелок поступает обратно на электролиз без донасыщения.




Фиг. 4. Схема получения хлората калия электролизом раствора NaCl.

Основным преимуществом этого способа является возможность вести электролиз до большей концентрации хлората, и, кроме того, здесь получается хлорат с меньшей примесью хлорида, так как хлористый натрий отмывается лучше, чем хлористый калий.

Схема получения хлората калия электролизом раствора NaCl помещена на фиг. 4.

Приводим расходные коэфициенты получения хлората калия:

| | | |
|---|---|---|
| Электроэнергия . . . . | 6—7 *квтч/кг* | $KClO_3$ |
| Хлористый калий . . . | 0,61—0,65 *т* на 1 *т* | $KClO_3$ |
| Соляная кислота . . | 10—20 *кг* „ 1 „ | $KClO_3$ |
| Бихромат . . . . . . . | 1—2 „ „ 1 „ | $KClO_3$ |

Выход $KClO_3$ по току обычно составляет 91—92%.

## Электрохимический способ получения хлората натрия

Хлорат натрия получается электролизом хлористого натрия. Электролиз протекает в тех же условиях, что и для хлората калия. Электроды применяются предпочтительно графитовые*. На электролиз поступает раствор с содержанием хлористого натрия около 270 *г/л*. Электролиз прекращают после достижения в электролите концентрации хлората натрия в 700—750 *г/л* (концентрация хлорида равна 100—120 *г/л*).

* Магнетитовые электроды дают не совсем удовлетворительные результаты.



При охлаждении полученного щелока до 10—15° выделяется 60—70% хлората. Маточный щелок донасыщается хлористым натрием и поступает обратно на электролиз. Фазы кристаллизации, перекристаллизации и сушки хлората натрия идентичны таковым при получении его химическим путем.

Благодаря доступности и более низкой стоимости исходного материала (поваренная соль), а также вследствие большего удобства ведения электролиза (большая растворимость $NaClO_3$) в настоящее время хлората натрия производится электролитическим путем больше, чем хлората калия.

Электролиз хлористого натрия происходит с поглощением 7—8 *квтч/кг* электроэнергии.

Расход NaCl составляет 0,65—0,70 *т* на 1 *т* $NaClO_3$.

Хлорат натрия (а равно и калия) получается также в качестве побочного продукта при электролитическом способе получения хлора методом Грисхейм-Электрон. При применении магнетитовых электродов в электролизерах (в анодном пространстве) образуется и хлорат натрия. На 1000 *кг* NaOH получается около 70 *кг* $NaClO_3$, но может быть извлечено не более 55 *кг*. Щелок, далее, подвергают упарке, в процессе которой из него выпадают NaCl и $Na_2SO_4$ и он обогащается хлоратом натрия. Его подвергают кристаллизации и после промывки получают продукт, содержащий около 0,5% NaCl.

## Получение перхлоратов калия и аммония

Исходным материалом для получения перхлоратов калия и аммония является перхлорат натрия, который ввиду большой гигроскопичности (расплывается на воздухе) не находит применения в промышленности.

Перхлорат натрия получается электролитическим путем. При этом его нельзя получать непосредственно из хлористого натрия, так как последний целиком переходит в хлорноватую соль, прежде чем начнет образовываться перхлорат. Поэтому в качестве исходного продукта пользуются раствором хлората натрия, получаемого электролитическим путем.

Несмотря на то, что образование перхлората при электролизе свободных от хлоридов растворов хлората идет чрезвычайно гладко и с очень большим выходом, на практике этот способ применяют лишь в очень небольшом объеме. Причиной этого является отчасти то, что анодным материалом здесь может быть исключительно гладкая платина, т. е. работа ведется в очень дорогостоящих ваннах. С магнетитовыми анодами не достигается необходимый высокий анодный потенциал и выход по току остается совершенно неудовлетворительным, а графитовые аноды очень быстро изнашиваются.

Электролиз проводят при температуре 60—70°. При более высоких температурах электролиз идет со значительным образованием свободного кислорода.

В электролите должно быть по возможности низкое содержание хлоридов, так как наличие последних снижает выход по току.

Электролиз производят в ваннах тех же конструкций, что и при получении хлоратов.

При электролизе следует тщательно наблюдать за тем, чтобы окисление хлората в перхлорат проходило возможно полно, так как присутствие в перхлорате хлората весьма нежелательно. Заметим, что при соблюдении соответствующих условий (температура, низкое содержание хлоридов, высокая плотность тока, небольшая кислотность, наличие хромата) процесс окисления протекает почти количественно.

При получении перхлората калия исходными продуктами служат перхлорат натрия и хлористый калий, так как при непосредственном окислении хлората на аноде часто образуются корки трудно растворимого $KClO_4$, что влечет за собой повышение напряжения в ванне.

Получение перхлората калия реакцией обменного разложения

$$NaClO_4+KCl=KClO_4+NaCl$$

не представляет никакой трудности, так как растворимость его значительно меньше всех прочих компонентов реакции, а температурный коэфициент растворимости весьма велик.

Дальнейшая обработка полученных кристаллов перхлората калия состоит в отделении маточного раствора на центрофуге или нутч-фильтре, перекристаллизации, сушке при температурах до 200° и измельчении.

Некоторое количество перхлората калия получается выщелачиванием из чилийской селитры, в которой его находится до 4%. О количестве получающегося перхлората можно судить по тому, например, что из Чили в 1899 г. и в последующие годы вывозилось в Европу до 88 000 *кг* перхлората.

Перхлорат аммония получается в результате реакции обменного разложения из перхлората натрия и нитрата или сульфата аммония. Альвизи[69] считает хлористый аммоний непригодным для проведения реакции обменного разложения, так как с перхлоратом аммония одновременно выпадает и поваренная соль.

Выделение образовавшегося при этой реакции перхлората аммония проходит сравнительно легко вследствие его большого температурного коэфициента растворимости.

Полученные кристаллы перхлората аммония отрабатываются таким же образом, как и в случае перхлората калия. Сушку $NH_4ClO_4$ следует проводить при температуре около 100°.

Из приведенного видно, что получение перхлоратов аммония и калия по сравнению с хлоратами (при электролитическом способе получения) связано с двумя дополнительными операциями, а именно: электролитическим окислением хлората в перхлорат и обменными реакциями.

Проведение обменной реакции представляет простую операцию, не связанную с большими капитальными затратами (растворитель



и обменник), и вся операция не может увеличить сколько-нибудь значительно стоимость перхлората.

Электрохимическое окисление хлората в перхлорат также не требует сложного оборудования, но наличие платиновых или платиноиридиевых анодов значительно увеличивает капитальные затраты. Кроме того, реакция окисления проходит с потреблением от 3,4 до 4,8 *квтч/кг* электроэнергии[70], что составляет примерно 50% энергии, затрачиваемой на окисление хлорида в хлорат. Эти два последние обстоятельства влекут за собой увеличение издержек производства по сравнению с производством хлоратов. Основным условием рентабельного, а следовательно, массового производства и применения перхлоратов является низкая стоимость электроэнергии и наличие дешевых, но вместе с тем стойких анодов.

Кроме того, следует учесть, что в качестве исходного продукта для приготовления перхлората является хлорат, получение которого связано в свою очередь с большой затратой энергии (6—8 *квтч/кг*), и в соответствии с этим стоимость энергии должна занимать значительное место в общих производственных затратах. В калькуляции, приведенной у Эскалеса, стоимость энергии составляет 30% общей стоимости перхлората калия и 20% стоимости перхлората аммония. Стоимость энергии в общих издержках производства будет зависеть в сильной степени от цены на электроэнергию и в случае дешевой энергии удельный вес ее в общих расходах перхлората будет занимать значительно меньшее место.

Стоимость энергии будет одинаковым образом сказываться на стоимости хлората, вне зависимости от того, получен ли он электрохимическим или химическим путем, так как в обоих случаях количество затрачиваемой энергии примерно одинаково *.

Таким образом вопрос о преимуществах каждого из этих двух способов — химического и электрохимического — решается не стоимостью энергии, а целым рядом других факторов. Сравнение этих способов дает несколько разноречивую картину. По одним данным, бертолетова соль обходится дешевле при электролитическом способе ее получения, по другим — при химическом способе. Но бесспорно то, что химический метод выгоден там, где имеется избыток хлора и потребность в щелочах; при отсутствии такой потребности выгодным является электрохимический способ, оформление которого связано с меньшими капитальными затратами. Особенно ценен он при большой производственной мощности и в том случае, когда особые обстоятельства требуют сокращения срока строительства. Например, во Франции два завода производительностью в 30—35 и 55 *т* в день, начатые строительством в конце июля 1915 г., были окончены один в декабре этого же года, а другой в январе 1916 г., т. е. через 5 месяцев после начала строительства.

Мировое производство хлоратов и перхлоратов можно принять равным 70—80 тыс. *т*, из которых 10—15% падает на перхлораты.

* На 1 *кг* хлората расходуется 2,3 *кг* хлора, на получение которого затрачивается 3,3 *квтч/кг*.

ГЛАВА II

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

## ХЛОРАТ КАЛИЯ

(хлорноватокислый калий, бертолетова соль) $KClO_3$. Мол. вес 122,56.

### Физические свойства

Хлорат калия образует обычно белые листочки и пластинки или блестящие бесцветные короткие призмы моноклинической системы [71], не изоморфные с хлоратом натрия [72] и изодиморфные с броматом калия [73]. Величина и форма кристаллов хлората калия зависят от условий кристаллизации. При медленном охлаждении горячего насыщенного раствора хлората выделяются чешуйчатые пластинки, величина которых варьирует обычно в пределах 0,5—2 *см*², а при быстрой кристаллизации выделяются мелкие иглообразные кристаллы [74]. С нитратом калия он дает смешанные кристаллы [75].

Хлорат калия имеет горький вкус и производит во рту, подобно селитре, ощущение охлаждения.

Удельный вес 2,34.

Гравиметрическая плотность ■ сильной степени зависит от степени измельчения. В табл. I приведены полученные нами данные, показывающие эту зависимость.

При небольших давлениях увеличение плотности $KClO_3$ при прессовании ■ сильной степени зависит от величины его кристаллов. При больших давлениях, разрушающих кристаллы хлората калия, указанная зависимость должна исчезнуть. При сильном давлении плотность хлората калия можно довести до 2,20—2,25.

Гигроскопичность. Хлорат калия кристаллизуется без кристаллизационной воды. Химически чистый хлорат калия негигроскопичен, при наличии же примесей он становится гигроскопичным.

Табл. 2 и 3 показывают влияние примесей на гигроскопичность хлората калия.

По Касту [76], гигроскопичность технической бертолетовой соли при хранении ■ течение 39 суток составляет 0,69%.

Шрайбман получил значение гигроскопичности технического хлората калия, в два слишком раза большее, чем Каст.

Данные Шрайбмана приведены в табл. 4.

Насколько сильно возрастает гигроскопичность хлората калия ■ присутствии примесей, показывает пример с хлоратом Соликамского комбината, содержащим значительное количество различных примесей *. Гигроскопичность этой соли при хранении в течение 15 суток над водой достигает 7,6%. Даже в условиях летнего времени, как показали наши опыты, влажность ее достигала 2—3%.

Кроме того, на гигроскопичность хлората калия влияет степень измельчения. Так, при хранении над водой в течение 20 суток хлорат калия с величиной кристаллов менее 0,14 *мм* дал увлажне-

* Среднее количество примесей в этом хлорате: $CaCl_2$ от 0,05 до 0,1%, сернокислых соединений (в пересчете на $Na_2SO_4$) от 0,05 до 0,27%, нерастворимого остатка от 0,16 до 0,36%.



Таблица 1

**Зависимость гравиметрической плотности от величины кристаллов $KClO_3$**

| Величина кристаллов в *мм* | Гравиметрическая плотность |
|---|---|
| 0,14 | 0,56 |
| От 0,14 до 0,30 | 0,78 |
| „ 0,30 „ 0,60 | 0,78 |
| „ 0,60 „ 1,0 | 0,90 |

Примечание. При одной и той же степени измельчения гравиметрическая плотность будет зависеть также от типа мельницы, на которой происходило измельчение.

Таблица 2*

**Влияние примесей на гигроскопичность $KClO_3$**

(Время хранения 40 суток)

| Состав соли | Увлажнение в % |
|---|---|
| Химически чистый $KClO_3$ | 0,0093 |
| $KClO_3$ + 0,01% CaO | 0,134 |
| $KClO_3$ + 0,01% $CaCl_2$ | 2,113 |
| Технический $KClO_3$ | 0,358 |
| Технический перекристаллизованный $KClO_3$ | 0,015 |

* Данные автора

Таблица 3

**Влияние примесей на гигроскопичность $KClO_3$ по данным Druezka**

| Состав соли | Увлажнение в % после хранения в течение 24 час. | 75½ час. |
|---|---|---|
| Химически чистый $KClO_3$ | 0,01 | 0,09 |
| $KClO_3$ + 0,05% KCl | 0,27 | 0,57 |
| $KClO_3$ + 0,1% KCl | 0,89 | 1,76 |

Таблица 4

**Гигроскопичность технического хлората калия по данным Шрайбмана**

| Время в сутках | Увлажнение в %: Определение 1 | Определение ■ | Время в сутках | Увлажнение в %: Определение 1 | Определение 2 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,05 | 0,07 | 25 | 1,63 | 1,56 |
| 5 | 0,68 | 0,73 | 30 | 1,72 | 1,64 |
| 10 | 0,99 | 1,01 | 40 | 1,82 | 1,71 |
| 15 | 1,28 | 1,26 | 50 | 1,94 | 1,77 |
| 20 | 1,47 | 1,43 | 60 | 2,0 | 1,81 |

ние 1,13%, а с величиной кристаллов от 0,6 до 1,0 *мм* — только 0,45%.

Хлорат калия поглощает влагу только при относительной влажности воздуха выше 60%.

Влажность технического хлората калия может достигать максимум 1—2%, а аллотропических изменений он не дает, следовательно, вопрос о слеживаемости хлората не стоит так остро, как в случае нитрата аммония и хлорида натрия. В то время как аммиачная селитра и поваренная соль при хранении слеживаются настолько сильно, что превращаются ■ сплошной монолит, для разрушения которого приходится затрачивать большое усилие (дробление на мельницах), ■ случае хлората калия сцепление кристаллов настолько незначительно, что для их разъединения достаточно простого растирания ■ руках.

Р а с т в о р и м о с т ь ■ в о д е. В соответствии с небольшой гигроскопичностью хлората калия растворимость его в воде при нормальной температуре сравнительно невелика. Так, при 0° в 100 *г* воды растворяется 3,3 *г* $KClO_3$, при 20° — 7,2 *г*, при 50° — 18,5 *г*, при 70° — 32,2 *г*, при 100° — 56,5 *г*.

Наличие в растворе солей и щелочей в сильной степени снижает растворимость хлората калия.

Р а с т в о р и м о с т ь ■ о р г а н и ч е с к и х р а с т в о р и т е л я х. В эфире, хлороформе, безводном спирте и ацетоне хлорат калия практически не растворяется. Несколько лучше растворим он ■ органических растворителях, содержащих воду. Сравнительно хорошо растворим в глицерине.

Т е п л о т а р а с т в о р е н и я. Хлорат калия растворяется в воде с поглощением тепла. Теплота растворения его в воде, по Томсену[77], равна 10,04 *кал/моль* (1 моль $KClO_3$ в 400 молях $H_2O$ при 18° С), по Бертло[78], равна 9,95 *кал/моль* (1 моль ■ 200—400 молях $H_2O$ при 10° С).

Т е п л о е м к о с т ь х л о р а т а калия, по Эвальду[79], в пределах от 1 до 55° равна 0,1963 *кал/г*, по Коппу[80], между 18 и 50° — 0,194 *кал/г*, по Реньо[81], между 16 и 98° — 0,20956 *кал/г*, а теплоемкость плавленой соли между 15,6 и 89° равна 0,2099 *кал/г*.

По Бертло, молярная теплоемкость $KClO_3$ равна 23,8 *кал/моль*.

Т е п л о т а о б р а з о в а н и я $KClO_3$ из элементов, по Бертло[78], равна 93,8 *кал/моль*, по Томсену[82], — 95,86 *кал/моль*.

Т е м п е р а т у р а п л а в л е н и я хлората калия, определенная различными исследователями, лежит ■ пределах 334—370° С. Такое большое колебание температуры плавления $KClO_3$ объясняется, повидимому, различной степенью чистоты хлората. Наиболее близкой к истинной точке плавления является температура 370° С.

Т е п л о т а р а з л о ж е н и я. Разложение хлората калия, происходящее с полным освобождением кислорода по уравнению $KClO_3 = KCl + 1{,}5O_2$, протекает, по Бертло, с выделением 11,9 *кал* тепла при постоянном объеме или 11 *кал* при постоянном давлении; для килограмма соли это составит соответственно 91,4 и 81,6 *кал*.



## Химические свойства

Хлорат калия имеет следующий процентный состав: 31,92% калия, 28,92% хлора и 39,16% кислорода.

Строение, или структурная формула, хлората калия, как и всех прочих кислородных соединений галлоидов, до настоящего времени твердо не установлено. Наиболее распространенной структурной формулой является

```
O
 \\  v
   Cl—OK
 //
O
```

в которой хлор, являющийся пятивалентным, удерживает кислород за счет главных валентностей.

По Рему[83], хлорату калия можно приписать структурную формулу

```
|  v   |
| OClO | K
|  O   |
```

в которой атом калия связан не с кислородом, а с комплексом.

Но эти формулы, так же как и формула $\left[\overset{\mathrm{I}}{Cl}\,(O_3)\right]K$, где хлор является одновалентным и координационно удерживает кислород посредством побочных валентностей, не дают удовлетворительного объяснения тому факту, что наиболее бедные кислородом соединения хлора являются наиболее энергичными окислителями и наименее стойки. Так, наиболее легко разлагаются соли хлорноватистой кислоты, а наиболее стабильными являются соли хлорной кислоты; например, гипохлорит натрия ($NaClO \cdot H_2O$) разлагается со взрывом при 70° С[84], хлорит натрия ($NaClO_2$) хотя и взрывается от удара, но разложение его происходит при температуре 180—200°[85], хлорат натрия же может взорваться только ■ расплавленном состоянии от сильного механического воздействия, и, наконец, перхлорат натрия вообще не может быть взорван. Вообще же наибольшей склонностью к разложению отличаются те соединения, ■ которых центральный атом наиболее нагружен. Примером таких неустойчивых соединений, в которых центральный атом перегружен, могут служить перманганаты, персульфаты, перхроматы, перкарбонаты, пербораты и др.

Эфраим[86] склонен рассматривать соединения кислорода с хлором как ковалентные соединения. В частности, структурная формула $ClO_3$-иона будет выглядеть так:

```
      :Ö:
  :Ö:Ċl:Ö:
   ..  ..  ..
```

В этом случае электровалентность хлора во всех кислородных соединениях равна единице. Связь осуществляется за счет трех пар

электронов, принадлежащих одновременно оболочке атома хлора и атома кислорода.

Химическая стойкость. Несмотря на то, что хлорат калия представляет собой эндотермическое соединение хлористого калия и кислорода, а также несмотря на его экзотермический характер разложения, он является химически весьма стойким веществом. При нормальной температуре его можно хранить долгое время без какого-либо изменения.

В сухом кристаллическом состоянии хлорат калия практически не обладает окислительным действием. Следовательно, хранение взрывчатых, пиротехнических и других смесей, содержащих хлорат калия, не представляет никакой опасности, и они могут храниться длительные сроки без заметного изменения, при условии чистоты исходных компонентов смеси и если сами смеси хорошо изолированы от окружающего их влажного воздуха.

В водных и щелочных растворах хлорат калия является слабым окислителем.

В присутствии кислот хлорат калия становится сильнейшим окислителем. Очевидно, окислительное действие характерно не для формы строения

$$\text{(I)}\quad Cl \left.\begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix}\right\} K$$

присущей солям; это свойство отдавать кислород присуще кислотной форме (II)

$$\text{(II)}\quad \left[ Cl \begin{matrix} O_3 \\ H \end{matrix} \right]$$

Этим объясняется также и устойчивость солей по сравнению со значительной непрочностью свободной кислоты, которая в безводном состоянии немедленно разлагается.

Отношение к облучению. При действии на хлорат калия ультрафиолетовых лучей наступает поверхностное разложение [87].

Термическое разложение. Хлорат калия обладает высокой химической стойкостью не только при низких температурах, но и при нагревании. По Касту, при нагревании в течение 155 час. при 130° хлорат калия не показывает потери в весе, в то время как нитрат аммония в этих же условиях теряет в весе до 2,7%.

Разложение химически чистого хлората калия начинается только около его температуры плавления, при этом до настоящего времени нет единой точки зрения на то, появляется ли разложение $KClO_3$ до температуры его плавления или после. Если все старые данные говорят о том, что хлорат калия плавится без разложения, то некоторые более поздние исследования указывают на разложение его, происходящее ниже температуры плавления. По Штелеру и Мейеру [88], хлорат разлагается заметно уже при 350°, и разложение его тем глубже, чем больше в нем воды и чем медленнее она



удаляется; по их данным, при плавлении $KClO_3$ потеря в весе составляет 0,1%.

Противоположной точки зрения придерживаются Перез Виктория [89] и Креспи и Кааманьё [90], согласно которым разложение хлората калия становится заметным только при 364—365° С, т. е. выше найденной ими температуры плавления.

По Бертло [91], хлорат калия начинает медленно разлагаться при 352°.

Температура разложения хлората калия зависит от давления. Каждой температуре соответствует свое давление, выше которого хлорат калия не разлагается [92].

Скорость разложения химически чистого хлората калия и состав продуктов его распада в отсутствии катализаторов определяются интенсивностью нагревания. При температурах, близких к температуре плавления хлората калия, разложение происходит со значительным образованием перхлората калия, но чем выше температура, тем меньше получается $KClO_4$ и, следовательно, выше выход кислорода, а при весьма интенсивном нагревании образуется лишь хлористый калий и кислород.

Так, по Сорюлля [93], при плавлении хлората калия образуются KCl и 44% $KClO_4$. По Миллону [94], наряду с перхлоратом образуется хлорит, который затем быстро распадается на хлорид и кислород; по Марньяку [95], образуется непосредственно $KClO_4$, KCl и кислород. По Скобэ [96], между 395 и 420° и по Отто и Фрай [97] между 409—506° разложение хлората калия происходит по двум одновременно идущим и независимым друг от друга реакциям:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl \quad \text{(I)} \qquad \text{(главная реакция)}$$

$$KClO_3 = KCl + 1{,}5O_2 \quad \text{(II)} \qquad \text{(побочная реакция)}$$

При этом первая реакция каталитически ускоряется образующимся хлоридом.

По Гофману и Марину [98], при плавлении хлората калия происходит одновременно и окисление и восстановление его.

В отсутствии катализаторов при 490° хлорат калия разлагается со скоростью [99]:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Через 1 час . . . | 0,99% $O_2$ | 4,72% KCl | 17,9% $KClO_4$ | 76,7% $KClO_3$ |
| Через 6 час. . . . | 3,96% $O_2$ | 19,0% KCl | 72,35% $KClO_4$ | 5,3% $KClO_3$ |

После 6 час. отношение между $KClO_4$ и $KClO_3$ остается постоянным.

При нагревании 10 *г* хлората в течение 1 мин. при различных температурах выделяется следующее количество кислорода[100]:

| Температура | 360 | 380 | 400 | 420 | 440 | 450 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Количество кислорода в *см*³ . . . . . | 0,44 | 1,1 | 1,6 | 2,5 | 5 | 12 |

Вакуум на скорость выделения кислорода практически не влияет[101].

При разложении химически чистого хлората калия хлор не образуется[102]. Хлор образуется только в том случае, если в $KClO_3$ присутствуют органические примеси, или при нагревании его в атмосфере, содержащей $CO_2$.

По Бертло[103], при разложении $KClO_3$ по уравнению (I) (см. выше) выделяется 15,75 *кал/моль* тепла. При разложении хлората калия по уравнению (II) количество освобождаемого кислорода (при 0° и 760 *мм*) составляет 33,48 *л/моль*, или 273,1 *л/кг*.

### Каталитическое влияние различных примесей на разложение хлората калия при нагревании

Как следует из изложенного выше, разложение хлората калия происходит при сравнительно высокой температуре (около 350°) с образованием KCl, $KClO_4$ и кислорода. Присутствие в $KClO_3$ некоторых веществ (катализаторов) в сильной степени снижает температуру, повышает скорость разложения и изменяет его характер.

В наибольшей мере каталитическое действие изучено в отношении окислов металлов, которые по сравнению с другими веществами оказались более сильными катализаторами. Ряд катализаторов, и прежде всего окислы металлов, благоприятствует течению реакции (II), в другие (KCl, песок) способствуют протеканию реакции (I).

П е р е к и с ь  м а р г а н ц а является одним из наиболее эффективно действующих катализаторов, в сильной степени снижающих температуру разложения хлората калия. Уже при 140° было отмечено разложение хлората калия в присутствии перекиси марганца после часового нагревания[104]. По Кресли в Кааманьё[105], разложение смеси $KClO_3+MnO_2$ (1 : 1,5 моля) начинается при 185°. В вакууме же разложение наблюдалось уже при 68°[106].

С повышением температуры скорость разложения увеличивается, но все же при температуре 235° оно протекает еще весьма медленно[107]. Характер разложения зависит от различных факторов, в том числе и от соотношения $KClO_3$ и $MnO_2$. По Барраусу и Брауну[108], самая низкая температура разложения (292°) наблюдалась при содержании 33 молекулярных процентов чистой перекиси марганца; при этом каждому соотношению смеси $KClO_3+MnO_2$ соответствует своя температура разложения[109]. По Беленькому[110], начальная температура разложения хлората калия 360—380°



при добавлении перекиси марганца (1 : 2) снижается на 75°. Им установлено, что в присутствии большого количества катализатора разложение протекает интенсивнее и равномернее, в то время как при содержании небольшого количества катализатора выделение кислорода вначале идет интенсивно, доходит до максимума и затем протекает с постоянной скоростью.

Каталитическое действие перекиси марганца зависит также от ее качества. В присутствии природной перекиси марганца выделение кислорода начинается при 260—275°, а в присутствии $MnO_2$, полученной в лаборатории, при 200—205°[111].

Примесь окиси железа в перекиси марганца увеличивает ее каталитическое действие. Химически чистая перекись марганца каталитически действует в четыре раза менее интенсивно, чем с примесью окиси железа (покупной продукт).

Каталитически действует не только сама перекись, но и кислород, выделяющийся при ее разложении. С. Рогинский и Е. Шульц[112] объясняют каталитическое действие кислорода, выделяющегося из смеси $KClO_3+MnO_2$, наличием в нем суспендированных в форме тумана очень деятельных частичек перекиси марганца.

О к и с ь  ж е л е з а ($Fe_2O_3$) уже в очень небольших количествах ускоряет разложение хлората калия. Например, 0,1% $Fe_2O_3$ вызывает выделение кислорода, а при 0,5% $Fe_2O_3$ выделение кислорода происходит бурно.

Каталитическое действие окиси железа в два раза менее нитенсивно действия продажной перекиси марганца, но все же выше чистой перекиси марганца. $KClO_3$ и $Fe_2O_3$, будучи хорошо измельчены и смешаны, разлагаются при более низкой температуре, чем негомогенная смесь их.

В противоположность смесям $KClO_3+MnO_2$ температура разложения смесей $KClO_3+Fe_2O_3$ остается постоянной до предельного содержания окиси железа и равна 324°.

Влажность снижает температуру разложения $KClO_3$ до 250—255°.

В присутствии $Fe_3O_4$ температура разложения хлората калия составляет 360—370°; наличие влаги снижает температуру до 294°.

Окись кремния (песок) способствует образованию перхлората калия. Так, при нагревании $KClO_3$ в кварцевом сосуде образуется больше $KClO_4$, чем в стеклянном сосуде. Добавка кварцевого песка к хлорату калия уменьшает вредное влияние стекла на образование перхлората[113].

Максимальный выход перхлората калия получается при добавлении 15—30% окиси кремния; при бо́льшем содержании ее разложение $KClO_3$ идет уже дальше, и выход $KClO_4$ уменьшается.

Минимальная температура разложения хлората калия в 295° достигнута при добавлении 2 молей $SiO_2$ на 1 моль $KClO_3$.

В присутствии о к и с и  м е д и CuO хлорат калия разлагается при 230—235°, а в присутствии п е р е к и с и  с в и н ц а $PbO_2$ — при

280—285° [114]. В присутствии окиси алюминия $Al_2O_3$ температура разложения хлората калия снижается до 250° [115].

Сильное каталитическое действие на разложение $KClO_3$ оказывают окислы ванадия, молибдена и вольфрама, при этом разложение идет с большим выделением хлора [116].

В присутствии окиси хрома $Cr_2O_3$ хлорат калия при температуре 201° наряду с кислородом выделяет много хлора [117].

Окислы кальция и магния, которые могут находиться в техническом продукте в качестве примесей, не влияют на разложение хлората калия [118].

Среди солей наибольшее практическое значение как катализатор имеет хлорид калия. KCl снижает температуру разложения хлората калия максимально до 305° (в смеси эквмолекулярных количеств обеих солей) [119].

Сульфаты железа, меди и свинца действуют каталитически аналогично перекиси марганца.

Рутений, палладий и осмий действуют каталитически на разложение хлората калия, в то время как ванадий, хром, молибден, вольфрам и иридий не действуют.

В присутствии платиновой черни выделение кислорода происходит при температуре 260—270°.

Ультрафиолетовые лучи повышают каталитическое действие окислов марганца, свинца и алюминия. Действие ультрафиолетовых лучей на смесь $KClO_3+MnO_2$ вызывает заметное разложение уже при комнатной температуре, в то время как при длительном хранении этой смеси при той же температуре не установлено никакого разложения [120].

### Отношение хлората калия к различным веществам

Выше мы отмечали, что хлорат калия является весьма стойким веществом, отдающим свой кислород лишь при сравнительно высокой температуре. При низких температурах в отсутствии влаги и особенно кислот он не проявляет окислительных свойств, и, следовательно, хлоратные смеси можно хранить, не опасаясь спонтанного разложения, если только остальные компоненты смеси являются химически стойкими веществами, не действуют на хлорат и не вступают с ним в обменные реакции. Но нужно помнить, что хлорат калия разлагается экзотермически, и это обусловливает его реакционную способность в том случае, если обстоятельства благоприятствуют возникновению и протеканию реакции (тепло, влага, кислая среда, наличие химически нестойких веществ). Стремление к разложению в сильной степени увеличивается в присутствии веществ, способных к окислению, так как в этом случае теплоты выделяется намного больше, чем у чистой соли.

При практическом использовании хлоратов необходимо знать, в каких случаях может возникнуть спонтанное разложение и в каких случаях это разложение может привести к взрыву (присутствие каких веществ представляет опасность для возникновения разложения). Практика работы с хлоратами и их смесями знает целый ряд несчастных случаев, объясняемых, главным образом, наличием вредных примесей как в хлоратах, так и в горючих компонентах. Однако химическая стойкость хлоратов в присутствии различного рода добавок изучена менее, чем стойкость чистых солей и в смеси их с катализаторами, а поэтому многое здесь остается еще невыясненным.

Приводим наиболее интересные данные.

Слабые кислоты. Фосфорная, щавелевая, винная и лимонная кислоты при нагревании до 100° разлагают хлораты с выделением кислорода; уксусная, бензойная, угольная и борная кислоты в этом случае не производят никакого действия.

Сильные кислоты. Серная кислота реагирует с хлоратом калия с образованием перхлората калия и окислов хлора, главным образом двуокиси хлора ($ClO_2$) [121]. При действии на хлорат концентрированной кислоты реакция может закончиться взрывом, особенно если $KClO_3$ нагрет, так как образующаяся при реакции $ClO_2$ детонирует уже при 60°. По Смиту [122], при действии концентрированной серной кислоты на хлорат калия ниже 60° происходит спокойная реакция с выделением $ClO_2$, между 60 и 170° происходит детонация, а между 200—338° смесь уже не детонирует, при этом происходит энергичное выделение кислорода, хлора и небольшого количества перхлората калия.

Азотная кислота реагирует с хлоратом калия с образованием перхлората калия и хлора. Дымящаяся азотная кислота не дает $KClO_4$.

При действии соляной кислоты на хлорат калия происходит реакция с образованием хлора, а также и $ClO_2$, которая растворяется в жидкости и при нагревании дает вспышку.

Металлы. Хлорат калия в присутствии щелочных металлов дает взрыв [123]. Расплавленный хлорат калия реагирует с алюминием только при длительном хранении. Железо в расплавленном хлорате калия быстро окисляется, свинец остается без изменения, а олово медленно сгорает; медь в форме пыли в этих же условиях быстро сгорает в окись меди, а порошкообразная сурьма сгорает с выделением искр.

Следует отметить, что смесь $KClO_3$ с металлической пылью при определенных условиях (когда теплота, выделяемая при реакции, достаточна, чтобы нагреть продукты реакции по меньшей мере до 1500° С) может дать взрыв, что в действительности и имеет место, например, взрыв смеси $KClO_3+Al$ от капсюля-детонатора.

Неметаллические соединения. Сухой хлористый водород действует на хлорат калия с образованием $ClO_2$, $Cl_2$ и $H_2O$.

Аммиак при низких температурах окисляется в нитрат без образования азота или промежуточных степеней окисления.

Окись азота уже при нормальной температуре реагирует с хлоратом калия с образованием хлора, двуокиси азота, азотной кислоты и следов перхлората.



3*

Окислы серы при нагревании реагируют с хлоратом калия с образованием сульфата калия и хлора. При пропускании сухой двуокиси серы над $KClO_3$ при температуре около 60° образуется двуокись хлора, а капля алкогольного или эфирного раствора $SO_2$ при попадании на твердый хлорат калия вызывает взрыв.

Соли. Мы останавливаемся только на тех солях, которые могут найти практическое применение ■ смеси с $KClO_3$ или могут находиться в нем ■ качестве примесей.

Бихромат калия при сплавлении с $KClO_3$ переходит ■ хромат, при этом выделяется хлор.

Хлорат и перманганат калия при нагревании разлагаются одновременно, при этом перманганат калия образует двуокись марганца, которая катализирует разложение.

Присутствие перманганата калия ■ хлоратах и особенно в их смесях весьма нежелательно, так как разложение его начинается при сравнительно низких температурах (около 200°).

При нагревании влажной смеси $KClO_3+Fe_2(SO_4)_3$ уже при 100° выделяются двуокись хлора и хлор; при этой же температуре разлагается влажная смесь $KClO_3+FeSO_4$, давая в качестве продуктов реакции KCl и $Fe_2(SO_4)_3$. Сухие смеси при этой температуре не реагируют.

Выделение хлора при плавлении хлората наступает только благодаря присутствию хлоридов. Бромиды и иодиды (особенно иодистая медь) действуют на хлорат калия еще энергичнее.

В присутствии солей аммония при хранении и особенно под влиянием влаги хлораты образуют легковзрывающийся хлорат аммония, который разлагается уже при комнатной температуре, а при температуре 102° распадается на $H_2O$, $N_2$, $O_2$, $Cl_2$, HCl и $NH_4Cl$. Хлорат аммония способен самовоспламеняться при весьма низких температурах *, следовательно, образование его ■ хлоратных смесях может привести к весьма тяжелым последствиям.

Смесь хлората калия с аммиачной селитрой при 120° быстро разлагается с образованием калиевой селитры и нитрозилхлорида. По Мюлефельду[124], примеси аммиачной селитры и хлоридов увеличивают самовоспламенение и взрыв хлоратных смесей.

Юик ** самовоспламенение смесей, содержащих серу, объясняет загрязнением хлората броматом; присутствие в хлорате более чем 0,15% бромата вредно действует на него. Смесь хлората калия с очищенной и свободной от кислот серой не дает самовоспламенения.

Хлорат калия должен быть свободен от KCl, солей хромовой кислоты и броматов.

По Касту и Мецу, хлорат калия всегда содержит ■ небольших количествах хлорит и гипохлорит калия, которые, как указывалось выше, легко разлагаются и могут быть причиной самовоспламенения и взрыва хлоратных смесей *.

* По Gelhaar'у, хлорат аммония при температуре 40° дает вспышку через 11 час. Z. Sch.-u. Spr., 11,166 (1916).
** Z. Sch. u Spr. 412 (1913).

Экзотермичность хлората калия особенно легко проявляется в присутствии горючих веществ, в смеси с которыми он дает взрывчатые вещества.

Следует указать на опасность хлоратных смесей, содержащих серу или фосфор и их соединения (сульфиды, гипосульфиты, фосфиты и др.), ибо такие смеси, кроме высокой чувствительности и большой опасности работы с ними, чаще всего дают самовоспламенение.

### Физиологическое действие

Хлорат калия является ядовитым веществом. Токсичность его обусловлена наличием калия, с одной стороны, и иона $ClO_3'$, являющегося протоплазмическим ядом,—с другой. Смертельная доза при приеме внутрь составляет от 2—3 до 30 *г*. Он действует также на кожу. Известно много случаев раздражения и даже изъязвления кожи, особенно пальцев, сопровождающихся отеком лица. Возможно изъязвление слизистой оболочки носа.

## ХЛОРАТ НАТРИЯ

(хлорноватокислый натрий) $NaClO_3$. Мол. вес 106,46.

### Физические свойства

Хлорат натрия образует бесцветные кристаллы правильной (кубической) системы с тетраэдрическими плоскостями, вращающими плоскость поляризации вправо, изоморфные с броматом натрия. Наряду с этой стабильной формой имеются также метастабильные кристаллы моноклинической и ромбоэдрической систем, которые превращаются самопроизвольно или при соприкосновении с кристаллами в стабильную форму.

Моноклиническая форма хлората натрия получается из сплава в присутствии $KClO_3$, $KNO_3$, $NaNO_3$ или $AgNO_3$.

Кристаллы ромбоэдрической системы возникают вследствие загрязнения хлората натрия хлоратом калия.

По Копо[125], кроме обыкновенной кубической формы, существует еще три модификации хлората натрия:

$\alpha$-форма, орторомбическая, изоморфная с нитратом калия (метастабильная);

$\beta$-форма, моноклиническая, изоморфная с хлоратом калия;

$\gamma$-форма, орторомбическая, псевдоправильная (стабильная).

$\alpha$- и $\beta$-формы получаются при испарении капли водного раствора, осажденного алкоголем, а $\gamma$-форма — кристаллизацией в присутствии 10% $Na_2SO_4$ или 50% $NaClO_4$.

Удельный вес хлората натрия ■ среднем равен 2,49, а для расплавленной соли 2,18 (при 265°)[126].

Гигроскопичность. Хлорат натрия кристаллизуется без кристаллизационной воды и при обычных условиях негигроскопичен.

* Присутствие гипохлорита в хлорате исключается уже одним тем, что при температуре сушки хлората он разлагается.

По данным автора, при хранении в лаборатории при температуре 15—18° в течение 50 суток увеличения в весе не наблюдалось. При хранении в условиях повышенной влажности (неотапливаемое каменное помещение в летнее время) увеличение в весе составило 0,073%.

Однако при хранении в насыщенной влагой атмосфере кристаллы хлората натрия сильно притягивают влагу и расплываются.

При хранении технического хлората натрия над водой при температуре 15° нами получены следующие результаты:

| Время хранения в сутках | 8 | 18 | 29 | 40 |
|---|---|---|---|---|
| Увеличение в весе в % . . | 4,16 | 8,16 | 14,1 | 18,5 |

В табл. 5 приведены данные для гигроскопичности хлората натрия, полученные Шрайбманом [127].

Непонятным является бо́льшая гигроскопичность химически чистой соли по сравнению с технической. Возможно, это объясняется тем, что примеси технического хлората натрия сами по себе являются менее гигроскопичными, чем хлорат.

Таблица 5

**Гигроскопичность хлората натрия**

| Время хранения в сутках | Увеличение в % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | технический $NaClO_3$ | | химически чистый $NaClO_3$ | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 0 | 0,08 | 0,04 | 0,06 | 0,05 |
| 5 | 3,6 | 4,1 | 4,8 | 5,0 |
| 10 | 5,4 | 6,3 | 8,1 | 8,6 |
| 15 | 8,8 | 9,6 | 11,8 | 11,5 |
| 20 | 11,3 | 12,0 | 14,1 | 13,8 |
| 25 | 13,6 | 14,8 | 16,4 | 15,9 |
| 30 | 15,9 | 16,9 | 18,9 | 18,2 |
| 40 | 17,9 | 19,7 | 22,9 | 24,0 |
| 50 | 20,3 | 21,2 | 26,7 | 27,1 |
| 60 | 23,0 | 23,9 | 30,9 | 31,8 |

Примечание. При дальнейшем хранении хлорат натрия продолжал поглощать влагу, постепенно превращаясь ■ раствор.

Гигроскопичность хлората натрия значительно снижается, если поверхность кристаллов его покрыта влагонепроницаемой оболочкой. Так, по данным автора, при введении 0,1% парафина гигроскопичность хлората натрия через 12 суток хранения над водой достигает только 0,56%, а через 30 суток 3,5% (уменьшение ■ сравнении с непокрытой солью в четыре раза). По другим данным, при хранении хлората натрия, покрытого коллодиумом (0,2%), во влажной атмосфере в течение $2^1/_2$ месяцев он увеличился в весе всего лишь на 0,05% [128].

Необходимо отметить, что при хранении в обычных атмосферных условиях с относительной влажностью воздуха в 50—60% хлорат натрия отдает свою влагу быстрее ■ полнее, чем хлорат калия, и в нем остается влаги не более сотых долей процента.



Слеживаемость. В соответствии с повышенной гигроскопичностью хлорат натрия имеет значительно бо́льшую способность к слеживанию, чем хлорат калия. После сильного увлажнения и последующего высыхания хлорат натрия может превратиться в прочный монолит, разрыхление которого может потребовать применения значительных усилий (разбивание молотом, дробление на мельнице).

Для устранения этого явления хлорат натрия необходимо хранить ■ сухом месте или же во влагонепроницаемой укупорке.

Растворимость ■ воде хлората натрия значительно больше, чем хлората калия, а температурная зависимость меньше.

В 100 *г* воды при 15° растворяется 91 *г* $NaClO_3$, при 20° — 98,2 *г*, а при 100° — 204,9 *г*.

В присутствии хлористого натрия растворимость хлората натрия значительно снижается.

В спирте хлорат натрия растворим весьма мало. Значительно лучше растворим он в спирто-водной смеси и тем лучше, чем меньше концентрация спирта.

Растворимость хлората натрия в глицерине выше, чем растворимость хлората калия.

Теплота растворения хлората натрия ■ воде, по Бертло [129], равна 5,6 *кал/моль* (1 моль в 180—360 молях $H_2O$ при 10° С), а по Брёнштеду [130], — 5,32 *кал/моль* (1 моль в 200 молях $H_2O$ при 18° С).

Теплоемкость хлората натрия, по Эвальду [131], в интервале температур 1,4—55° равна 0,224 *кал/г* или для граммоля — 23,87 *кал*. Теплоемкость его вблизи точки плавления, по Футу и Леви [132], равна 0,287 *кал/г*, а ■ жидком состоянии — 0,581 *кал/г*.

Теплота образования $NaClO_3$ из элементов равна 84,3 *кал/моль* [133].

Температура плавления хлората натрия лежит примерно на 100° ниже, чем хлората калия, и в среднем равна 255°.

Теплота разложения. Хлорат натрия подобно хлорату калия имеет экзотермический характер разложения. При полном разложении на кислород ■ хлористый калий он выделяет 13,1 *кал/моль* [134] (при постоянном объеме) или 123 *кал/кг*, т. е. на 21% больше, чем хлорат калия.

## Химические свойства

Хлорат натрия имеет следующий процентный состав: натрия 21,6%, хлора 33,3% и кислорода 45,1%.

Химическая стойкость. Хлорат натрия подобно хлорату калия имеет высокую химическую стойкость. Вследствие же более высокого содержания кислорода, большей экзотермичности и гигроскопичности окислительная способность его выше, чем у хлората калия. Поэтому возможность самовоспламенения смесей, содержащих $NaClO_3$, их чувствительность и сила взрыва выше, чем для хлората калия. Но и в данном случае при соблюдении соответствующих условий (герметичность оболочек, хорошее ка-

чество исходных веществ) хранение взрывчатых ■ пиротехнических смесей практически не представляет никакой опасности в смысле саморазложения.

При действии ультрафиолетовых лучей на сухой порошкообразный хлорат натрия на поверхности его происходит интенсивное распыление[135].

Термическое разложение хлората натрия начинается при температуре выше его температуры плавления.

Температура разложения $NaClO_3$ близка к температуре разложения хлората калия. По Креспи и Кааманьё, для чистого хлората натрия она равна 350°. В присутствии катализаторов температура разложения его может быть значительно снижена; например, с окисью кремния (моль на моль) температура разложения снижается до 245°, а с перекисью марганца до 160°.

При нагревании смеси $KClO_3$ с $NaClO_3$ получается сплав, температура плавления и разложения которого изменяется с составом.

Хлорат натрия ■ зависимости от температуры ■ интенсивности нагревания разлагается по тем же уравнениям, что и хлорат калия. При полном разложении он выделяет 33,6 *л/моль* или 315 *л/кг* кислорода, т. е. на 13% больше, чем хлорат калия.

Физиологическое действие хлората натрия аналогично хлорату калия, но слабее последнего.

## Взрывчатость хлоратов калия и натрия

Экзотермический характер разложения хлоратов и наличие в продуктах разложения газообразных веществ является предпосылкой для их взрывчатости.

Температура взрыва хлоратов по нашим вычислениям составляет для $KClO_3$ 550°, а для $NaClO_3$ 630° С. Следовательно, температура взрыва хлоратов в несколько раз ниже температуры взрыва большинства взрывчатых веществ. Даже такое сравнительно трудно взрываемое вещество, как аммиачная селитра, имеет температуру взрыва в два раза выше (1250°), чем у хлоратов. Кроме того, следует учесть, что при разложении хлоратов выделяется только 40—45% газообразных продуктов от веса хлората, т. е. 60—55% энергии распада уходит на нагревание твердых веществ, не участвующих или почти не участвующих в создании фронта взрывной волны.

При учете этого обстоятельства оказывается, что аммиачная селитра имеет в 7 раз больше энергии для создания взрывной волны, чем хлораты.

Возможность возникновения и протекания взрыва по массе вещества обусловливается не только количеством выделяемой энергии, но и чувствительностью вещества. В отношении чувствительности к механическим воздействиям хлораты щелочных и щелочноземельных металлов являются весьма стойкими веществами. Еще Бертло[136] установил, что хлорат калия при обыкновенной температуре не взрывается ни от удара, ни от трения. Завернутый же в тонкую платиновую пластинку он при ударе молотком (на наковальне) выделяет хлор. В противоположность этому Касту удалось вызвать взрыв хлората калия при падении 20-*кг* груза с высоты 16 *см* (из шести испытаний — один взрыв), а при растирании в фарфоровой ступке он наблюдал иногда весьма слабое потрескивание. Незначительные отдельные явления разложения хлоратов калия и натрия наблюдали Ленц, Мец и Рубенс при применении 20-*кг* груза. При повторных же опытах в 1929 г. им ни в одном случае не удалось наблюдать явления разложения ни при ударе 10- и 20-*кг* груза, ни при ударе 1,5- и 7-*кг* молота (на наковальне). В фарфоровой ступке не было обнаружено ни потрескивания, ни запаха хлора, и лишь при 100° наблюдалось едва уловимое потрескивание.

На основании этих испытаний указанные исследователи пришли к совершенно правильному выводу, что чистые хлораты калия и натрия нельзя взорвать сильным механическим воздействием (удар, трение). Этих выводов никоим образом не могут опровергнуть данные опытов Каста, а также старые опыты Ленца, Меца и Рубенса, так как эти опыты говорят за то, что, повидимому, не были соблюдены некоторые условия для проведения опыта (недостаточно тщательно очищены наковальня и боек копра, случайное попадание примесей) или испытывавшиеся хлораты были недостаточно чисты.

Если теперь сравним чувствительность хлоратов с чувствительностью аммиачной селитры, то увидим, что последняя значительно чувствительнее к удару на копре, чем хлораты калия и натрия. По Касту, аммиачная селитра дает взрыв при падении 10-*кг* груза с высоты 20 *см*. Следовательно, и с этой стороны возможность взрыва указанных хлоратов меньшая, чем у аммиачной селитры.

Это обстоятельство показывает, что взрывчатость хлоратов при нормальной температуре весьма сомнительна ■ что взорвать их представляет большую трудность. Это подтверждается экспериментальными данными, которые мы приводим ниже.

В небольших количествах и в непрочной оболочке (бумажная гильза) хлорат калия не взрывается ни от капсюля-детонатора, ни от сравнительно большого заряда (30% от собственного веса мощного ВВ).

Увеличение количества взрываемого вещества вместе с увеличением подрывного заряда создает благоприятные условия для возникновения и протекания взрыва. Но и в этих условиях не удалось получить взрыва. Например, в деревянных ящиках весом 10 *кг* хлорат калия не взрывал от заряда аммонита в 300 *г*, а в железных барабанах из-под аммонита весом 25 *кг* он не взрывал даже от 600—850 *г* аммонита.

Прочная оболочка ■ сильной степени благоприятствует взрыву. Но ■ в этих условиях хлораты не удалось взорвать; так, в железной трубе диаметром 6 *см* и при наличии глиняной забойки хлорат калия не взорвал от заряда 451—500 *г* аммонита.

Наконец, хлораты не взрывают даже в такой прочной оболочке и в таких жестких условиях, как бомба Трауцля.

Результаты опытов показывают, что хлораты калия и натрия при нормальной температуре не могут быть взорваны ни механическим воздействием, ни взрывом заряда ВВ.

В нагретом же состоянии возможность взрыва хлоратов в сильной степени повышается.

Вычисление показывает, что нагревание хлоратов калия и натрия до 400° увеличивает энергию их разложения на величину, равную энергии их распада, т. е. теплота разложения удваивается.

По Бертло[137], при внесении расплавленной бертолетовой соли на раскаленную докрасна поверхность происходит взрыв, а по Дюпре[138] она взрывает при быстром нагревании электрическим током; по Жирару и Ларошу[139], хлорат натрия разлагается при нагревании со взрывом и пламенем.

Опыты в отношении сильного термического воздействия на большие количества хлората калия были проведены Е. Л. Бурмистровичем[140]. Испытание заключалось в изучении поведения хлората калия при действии на него сильного пламени (сжигание на костре) и интенсивного нагревания до весьма высоких температур (2000—3000° — действие термита).

Результаты этих испытаний показывают (табл. 6, 7), что интенсивность разложения $KClO_3$ повышается с увеличением его количества. Следовательно, при возникновении пожара в деревянных хранилищах с большим количеством хлората (десятки тонн) взрыв не исключен. С увеличением прочности оболочки тары в сильной степени возрастает также и интенсивность разложения так же, как и для всех ВВ. Непродолжительное интенсивное нагревание местного порядка (термит) не может вызвать взрыва хлората, находящегося в непрочной оболочке, так как в этом случае в разложении участвует только небольшая часть хлората, соприкасающаяся с термитом, и образующийся кислород свободно может уходить, не создавая повышенного давления. В случае же нагревания хлората, находящегося в прочной оболочке, разложение может закончиться частичным или полным взрывом.

Значительную опасность в отношении возникновения взрыва представляет механическое воздействие на нагретый и особенно расплавленный хлорат. Однако проведение опытов по определению взрывоопасности расплавленных хлоратов представляет значительную техническую трудность, поэтому экспериментальные данные о взрываемости их отсутствуют. Опыты же, проведенные при более низкой температуре (около 200°), показали, что хлорат калия при этой температуре только в незначительной своей части может взорваться. Например, при «сжигании» $KClO_3$ на костре в железных барабанах весом 25 *кг*, внутри которых было помещено по два капсюля-детонатора, взрывавшихся самопроизвольно как только температура окружающего хлората достигала температуры вспышки гремучей ртути, только в трех опытах из семи произошел частичный взрыв с образованием воронки объемом 0,1—0,25 $м^3$ и с разбрасыванием поленьев костра на 25—40 *м*[141].



Таблица 6

**Поведение $KClO_3$ при сжигании на костре**

| Вес в *кг* | Число опытов | Укупорка | Время горения костра от зажжения до начала разложения $KClO_3$ в мин. | Продолжительность разложения $KClO_3$ в мин. | Характер разложения |
|---|---|---|---|---|---|
| 12 | 3 | Деревянные ящики | 3—25 | 15—40 | Горение спокойное; в некоторых случаях сопровождалось вспышками. |
| 25 | 6 | Бумажные мешки | 4—15 | 4—20 | Интенсивное горение со вспышками. В некоторых случаях горит с треском. |
| 25 | 3 | Железные барабаны | 25 | 1/12—1/3 | Горение со вспышками и выбрасыванием длинного пламени (2—3 *м*). В некоторых случаях горение сопровождается шумом и треском. |
| 50 | 6 | Деревянные бочки. | 13—35 | 13—34 | Интенсивное горение со вспышками. В некоторых случаях горит с треском и шумом. |
| 200* | 1 | 4 деревянных бочки | 10 | 3 | Горение сопровождается вспышками, треском, очень ярким пламенем и густым белым дымом паров хлористого калия. |
| 465** | 1 | 9 деревянных бочек | — | — | Интенсивное горение с ярким пламенем и с выделением большого количества белого дыма хлористого калия, сопровождающееся отдельными вспышками и взрывами, по силе равными 50 *кг* аммонита, но без образования воронки. |

Таблица 7

**Разложение $KClO_3$ при действии термита**

| Вес термита в *г* | Вес $KClO_3$ в *кг* | Продолжительность горения в мин. | Число опытов | Характер разложения |
|---|---|---|---|---|
| 100 | 10 | 10—20 | 2 | Горение со вспышкой |
| 200 | 50 | 27 | 4 | Часть хлората осталась неразложившейся |

Примечание. В трех случаях разложения не произошло вообще. Влажность хлората 4—9%.

С повышением температуры взрывоопасность повышается, и при более высоких температурах достаточно небольшого толчка, чтобы произошел взрыв. Например, хлорат калия, нагретый до вы-

* Влажность хлората 7,12%.
** Влажность хлората 0,06%.

сокой температуры (выше температуры плавления), взрывает уже от удара палкой [142].

В свете сказанного становится ясна причина трех больших взрывов хлоратов, краткое описание которых приводим ниже.

Взрыв 156 *т* хлората калия в 1899 г. в Ливерпуле на заводе St. Helens United Alkali Co [143] произошел, по некоторым предположениям, вследствие воспламенения деревянных кристаллизаторов. Взрыв произошел через 10 мин. после начала пожара и произвел большие разрушения.

По Гутману [144], вероятной причиной взрыва послужил удар от падения на расплавленную соль тяжелых, 254-*кг* бочек. Не исключено также, что взрыв мог произойти вследствие обрушения горящих стен и перекрытий на расплавленный хлорат.

Возникновению взрыва способствовало еще и то, что имелось большое количество горючего материала (деревянные части аппаратуры и зданий, а также бочки), который мог дать с $KClO_3$ взрывчатую смесь.

Взрыв хлората калия в 1917 г. в Архангельском порту возник в момент выгрузки бочек с этой солью, которые оказались вымазанными смесью из $KClO_3$, красного фосфора и пикриновой кислоты (эти три вещества были погружены вместе в один трюм), вследствие чего одна бочка при выгрузке воспламенилась, а затем взорвалась, вызвав детонацию находящихся на пароходе взрывчатых веществ.

В 1931 г. на одной из текстильных фабрик Москвы произошел взрыв хлората натрия. Здесь, как и в предыдущих двух случаях, взрыву предшествовало воспламенение деревянной бочки в момент ее перемещения. Несмотря на наличие на складе большого количества хлората (13,5 *т*) *, характер разрушения (каменные стены остались на месте, в них образовались лишь трещины) говорит о том, что взорвалась лишь небольшая часть хлората.

Из приведенных случаев взрывов хлоратов вытекает, что первоисточником взрыва во всех случаях являлась деревянная тара и деревянное оборудование, пропитанное раствором этих солей, к тому же, возможно, загрязненных вредными примесями.

Далее, взрывам всегда предшествовало горение, которое приводило или к сильному нагреванию всей массы соли и затем к взрыву (взрыв мог произойти и без механического воздействия) или к местному разогреванию ее, следствием чего являлось быстрое газообразование с последующим разрывом бочек и разбрасыванием главной массы соли. Последним обстоятельством и объясняется незначительное разрушение, произведенное взрывом на текстильной фабрике.

Выше указывалось, что хлораты в отсутствии горючих веществ могут дать взрыв лишь при сильном нагревании (пожар) больших количеств их или небольших количеств, но в замкнутых пространствах. От механического воздействия они могут быть взорваны

* В этом же помещении находился также целый ряд других химикалиев, в том числе и органических.



лишь при наличии в них минимального количества горючего вещества, ниже которого взрыва быть не может. Это минимальное количество горючего вещества определяется (для одного и того же хлората и при одинаковой степени смешения) физико-химической природой вещества (калорийностью, агрегатным состоянием, химической стойкостью и др.). Укажем, что это минимальное количество горючего вещества, придающего взрывчатость хлорату при нормальной температуре, будет тем меньше, чем выше его калорийность, меньше вязкость и чем легче оно окисляется. Кроме того, эта минимальная концентрация для хлората натрия будет ниже, чем для хлората калия.

В табл. 8 указана взрываемость хлората калия с небольшим содержанием горючих веществ.

Как видно из таблицы, взрыв хлората калия при наиболее благоприятных условиях (жидкое горючее вещество, обеспечивающее наилучшее смешение с $KClO_3$) может произойти при содержании в смеси горючего не менее 1%, т. е. при введении около 100 *кал*. Нужно полагать, что при прочной оболочке указанные предельные концентрации добавок будут несколько ниже.

Таблица 8

**Нижний предел взрываемости смесей хлората калия с горючими веществами**

| Горючее | Содержание в % |
|---|---|
| Бензин | 1 |
| Керосин | 1 |
| Парафиновое масло | 1 |
| Вазелин | 2 |
| Парафин | 1 |
| Нитробензол | 1,3 |
| Древесная мука | 3 |

Примечание. Инициирование производилось капсюлем-детонатором № 8.

В практике работы с хлоратами известен целый ряд несчастных случаев, когда дело ограничивалось вспышкой, в некоторых случаях вызывавшей пожар или небольшие местные взрывы. При этом пострадавшими оказывались только лица, находившиеся в непосредственной близости от зоны вспышки или взрыва. Действие этих взрывов настолько незначительно, что аппаратура, в которой происходили такие взрывы, обычно не выходила из строя. Взрывы возникали в тех частях соли, которые были загрязнены примесями, и на чистую соль не распространялись *.

## Хранение и перевозка хлоратов калия и натрия

При хранении хлоратов на складах и при перевозках их необходимо соблюдать следующие условия:

1) избегать хранения больших количеств хлоратов в одном месте;

2) хранилища должны быть сделаны из огнестойкого материала;

3) хлораты не должны храниться вместе с горючими веществами, солями аммония и кислотами;

* Описание несчастных случаев, имевших место при производстве бертолетовой соли, см. в книге Шрайбмана, стр. 331.

4) избегать хранения и перевозки хлоратов в деревянной таре; лучше перевозить и хранить их в железных барабанах, выложенных внутри специальными сортами бумаги;

5) при хранении хлоратов в деревянной таре (бочках) последние не должны иметь неплотностей и должны быть выстланы внутри плотной бумагой, так чтобы хлораты были предохранены от влаги, так как в противном случае бочки пропитываются солью и становятся крайне опасными в пожарном отношении.

### Требования к хлорату калия

Хлорат калия должен быть белого или в крайнем случае совсем слабожелтого цвета. Обычно он должен содержать не более 0,02% механических примесей и не менее 98,5% чистого хлората калия, должен быть свободен от грубых примесей (металлы, песок и др.) и от органических составных частей. Влажность, определенная высушиванием при 100°, не должна быть больше 0,5%. Водный раствор должен показывать нейтральную реакцию, не оставлять значительного остатка (меньше 0,5%, главным образом, из окиси железа, но без содержания песка), не должен давать осадка с азотнокислым серебром (хлорид кальция и др.), щавелевокислым аммонием и фосфорнокислой солью натрия и аммония (щелочноземельные металлы), а также не должен давать окрашивания с сернистым аммонием, помутнения с хлористым барием (сульфаты), выделения газов с серной кислотой (карбонаты) и сильного, сразу наступающего синего окрашивания с иодокрахмальным раствором и 0,1*N* соляной кислотой (броматы).

Хлорат калия, выпускаемый нашей химической промышленностью, содержит меньше примесей, чем допустимо по требованиям, указанным в книге Каста-Меца[145], и по качеству удовлетворяет требованиям, приводимым Рейлли[113]. Хлорат второй кристаллизации после промывки имеет следующий состав[147]:

| | |
|---|---|
| Хлористый кальций | 0,03—0,06% |
| Хлористый калий | отсутствует |
| Сульфаты | следы |
| Нерастворимые примеси | 0,01—0,02% |
| Броматы | отсутствуют |

На технический хлорат калия ОСТ нет; по намечаемому проекту ОСТ хлорат калия должен иметь следующий состав[148]:

| | 1-й сорт в % | 2-й сорт в % |
|---|---|---|
| Хлората | 99,9 | 99,4 |
| Хлоридов до | 0,05 | 0,35 |
| Щелочей | нейтральн. на лакмус | до 0,05 |
| Сульфатов | следы | до 0,05 |
| Броматов до | 0,02 | 0,10 |
| Нерастворимых в воде веществ до | 0,05 | 0,10 |
| Увлажняемость за сутки до | 0,10 | 0,50 |



Для взрывчатых смесей должен применяться, главным образом, хлорат 1-го сорта, но в некоторых случаях (при небольшом сроке хранения ВВ) можно употреблять хлорат 2-го сорта.

### Требования к хлорату натрия

Требования к хлорату натрия должны быть такие же, как и к хлорату калия, но в хлорате натрия допустимо содержание небольших количеств солей натрия.

На хлорат натрия также нет ОСТ.

По прейскуранту Союзтехнохлорсбыта НКТП (1936 г.), хлорат натрия должен удовлетворять следующим техническим условиям:

| | 1-й сорт в % | 2-й сорт в % |
|---|---|---|
| Хлората натрия не менее | 99,4 | 97 |
| Хлората калия до | 0,6 | 3 |
| Хлористого натрия до | 0,1 | 1,0 |
| Щелочей | нейтральн. на лакмус | до 0,03 |
| Сульфатов | 0,05 | 1,5 |
| Нерастворимых в воде веществ до | 0,05 | 0,10 |
| Органических веществ | 0,03 | 0,05 |

Для изготовления хлоратитов может пойти лишь 1-й сорт.

## ГЛАВА III

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА ПЕРХЛОРАТОВ КАЛИЯ И АММОНИЯ

### ПЕРХЛОРАТ КАЛИЯ

(хлорнокислый калий) $KClO_4$. *Мол. вес* 138,57.

### Физические свойства

Перхлорат калия образует бесцветные кристаллы, которые при низких температурах имеют ромбическую (β) форму, а при высоких — кубическую (α) форму. Точка перехода одной формы в другую лежит при температуре 293—299,5°[149].

Переход ромбической формы в кубическую происходит со значительным увеличением объема и поглощением 3,29±0,04 *кал/г* тепла[150].

Перхлорат калия изоморфен с перманганатом калия и дает с ним смешанные кристаллы.

При медленной кристаллизации из горячего насыщенного раствора получаются хорошо выраженные кристаллы длиной до 6 *мм*, а при быстрой кристаллизации (разбавление насыщенного раствора холодной водой) — плоские мелкие кристаллы.

Удельный вес перхлората калия равен 2,524—2,54; для кубической модификации при 299,5°, вычисленный по рентгенографическим данным, 2,15—2,18[151].

Гигроскопичность и слеживаемость перхлората калия значительно ниже, чем хлората калия. Наличие примесей повышает эти явления, но не в такой мере, чтобы можно было говорить о практических мерах борьбы с ними.

Растворимость в воде. При нормальной температуре растворимость перхлората калия весьма незначительна, но быстро возрастает с температурой.

Таблица 9

**Растворимость $KClO_4$ в воде при различных температурах**

| Температура в °C | Растворимость в 100 ч. воды в г |
|---|---|
| 0 | 0,79 |
| 10 | 1,37 |
| 20 | 1,80 |
| 30 | 3,28 |
| 40 | 4,81 |
| 50 | 6,53 |
| 60 | 8,71 |
| 70 | 11,00 |
| 80 | 14,78 |
| 90 | 17,98 |
| 100 | 20,98 |

Растворимость перхлората калия при различных температурах приведена в табл. 9.

Растворимость в органических растворителях. В органических растворителях перхлорат калия растворим весьма мало. В бензоле при 0° растворяется перхлората калия 0,495 *г/л*, при 20°—0,747 *г/л*[152]. Как и в случае хлоратов, его растворимость в спирте растет вместе с разбавлением последнего.

Теплота растворения. При растворении 1 моля перхлората калия в 1800 *мол.* воды при 25° поглощается 12,115±0,050 *кал/моль*[153].

Теплоемкость перхлората калия средняя между 14 и 45° равна 0,190 *кал/г* или 26,3 *кал/моль*[154].

Теплота образования перхлората калия из элементов равна 113,5 *кал/моль*[155], т. е. несколько выше, чем хлората калия.

Температура плавления перхлората калия лежит выше начальной точки разложения и равна 610 ± 10°[156].

Теплота разложения. Разложение перхлората калия по уравнению

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

происходит с поглощением 7,8 *кал/моль*[157]; таким образом в отличие от хлоратов перхлорат калия имеет эндотермический характер разложения.

## Химические свойства

Элементарный состав перхлората калия следующий: калия 28,22%, хлора 25,58% и кислорода 46,2%.

Строение его может быть представлено в следующем виде:

$$\overset{O}{\underset{O}{}}\!\!\gg \overset{VII}{Cl} \ll\!\!\overset{O}{\underset{OK,}{}}$$



где хлор является семивалентным, или оно может быть представлено в ковалентной форме:

$$\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ :\ddot{O}:\ddot{Cl}:\ddot{O}: \\ :\ddot{O}: \end{array}\right]$$

где хлор одновалентен.

Химическая стойкость. Несмотря на большое содержание кислорода, перхлорат калия является еще более химически стойким соединением, чем хлорат калия. Если это обстоятельство еще не поддается объяснению с точки зрения химического строения, то оно легко может быть объяснено термохимически. Окисление хлората в перхлорат по уравнению

$$KClO_3 + 0{,}5O_2 = KClO_4$$

происходит с выделением 17 *кал/моль* тепла, а в соответствии с этим разложение перхлората калия происходит с поглощением тепла.

Сочетание высокой химической стойкости и малой гигроскопичности в весьма сильной степени снижает окислительную способность перхлората калия и повышает безопасность хранения взрывчатых, пиротехнических и других смесей, содержащих его. Сказанное относится к тому случаю, когда исходные компоненты перхлоратных смесей не содержат вредных примесей и особенно кислот, так как в их присутствии перхлорат калия становится сильнейшим окислителем (особенно в присутствии кислот), и начавшееся окисление может привести к самовоспламенению и взрыву смеси.

Отношение к облучению. При действии ультрафиолетовых лучей перхлорат калия разлагается на KCl и кислород[158].

При действии электроконденсаторного разряда перхлорат калия последовательно распадается по схеме

$$KClO_4 \rightarrow KClO_3 \rightarrow KClO \rightarrow KCl,$$

при этом выделяющийся кислород превращается в озон[159].

Термическое разложение. Мы уже указывали на высокую химическую стойкость перхлората калия при низких температурах. Он сохраняет эту стойкость до весьма высоких температур, и выделение кислорода начинается при температуре выше, чем у хлоратов калия или натрия. По Вилярду и Смиту[160], его можно сушить вполне безопасно (без разложения) при 250°. По наблюдениям Скобэ[161], он частично разлагается при 390°—311°. По Форляндеру и Каашту[162], перхлорат калия начинает разлагаться с выделением кислорода при температуре выше 400°. При применении вполне чистого перхлората при 490° разложение еще очень слабое.

В противоположность этому Каст и Мец в цитированной уже книге (стр. 324) указывают, что перхлорат калия уже при 420° заметно разлагается с образованием хлората, хлорида и кислорода.

Креспи и Кааманьё в своей работе определили температуру разложения перхлората калия равной 505°.

Интенсивное разложение перхлората калия происходит лишь при температурах около 600°. Так, Тиан и Свиралич[163] нашли, что после 65 мин. нагревания при температуре 444,9° разлагается 2,3% перхлората калия, при 520° — 24,9%, а при 600° — 75%.

Разложение перхлората калия, так же как и хлоратов калия и натрия, происходит по различным уравнениям в зависимости от температуры и интенсивности нагревания.

Этим обстоятельством и объясняется тот факт, что одни исследователи находят в продуктах разложения перхлората калия наряду с хлористым калием хлорат калия, другие не находят.

Разложение перхлората калия, начавшееся около 400°, заканчивается при температурах выше 600°. Это разложение может протекать по следующим трем уравнениям:

1. $KClO_4 = KCl + 2O_2 - 7,8$ *кал*;
2. $KClO_4 = KClO_3 + 0,5O_2 - 17$ *кал*;
3. $KClO_4 = 0,5KClO_3 + 0,5KCl + 1,25O_2 - 14,8$ *кал.*

При разложении перхлората калия по первому уравнению выделяется 46,2 *л/моль* кислорода или 322 *л/кг* (при 0° и 760 *мм*).

## Каталитическое влияние различных примесей на разложение перхлората калия при нагревании

Подобно хлоратам введение некоторых веществ в перхлорат калия снижает его температуру разложения, изменяет характер разложения, ускоряя одни и замедляя другие реакции.

По Креспи и Кааманьё, введение окиси кремния (1 : 2 моля) снижает температуру разложения перхлората калия с 505 до 465°, а при введении хлористого калия (1 : 3 моля) до 445°.

В присутствии углекислого калия температура разложения перхлората калия снижается на 50°; полное разложение происходит между 500—520°.

По Франкляндy и Дингвалу, разложение перхлората калия в присутствии перекиси марганца идет по уравнению

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

В чистом же виде разложение протекает по уравнению

$$7KClO_4 = 2KClO_3 + 5KCl + 11O_2$$

В присутствии окиси железа скорость разложения увеличивается пропорционально концентрации окисла.

По Гофману и Мариниу, добавка KCl действует ускоряющим образом на реакцию образования хлората калия.



По Блюму, особенно заметное действие на разложение перхлората калия оказывают соединения железа, кобальта, никеля и вольфрама, которые уже при концентрации металла в 0,001% действуют ускоряющим образом; например, в присутствии соединений меди, при содержании 0,1% Cu в перхлорате, при температуре 420° происходит бурное разложение. Менее заметное действие оказывают соединения алюминия, цинка, хрома, молибдена, ванадия, урана и церия; соединения лития, натрия, кальция, стронция, бария и кадмия не оказывают никакого каталитического действия. При разложении перхлората калия соединения серебра, ртути, меди, железа, марганца, кобальта и никеля уменьшают возможность образования хлората.

## Отношение перхлората калия к различным веществам

Эндотермичность и высокая температура разложения перхлората калия (в среднем около 500°) обусловливают меньшую его реакционную способность по сравнению с хлоратом калия, а следовательно, и меньшую чувствительность приготовленных на его основе смесей.

Для иллюстрации этого положения автором было проведено сравнительное испытание нескольких хлоратных и перхлоратных смесей в отношении их чувствительности к различного рода воздействиям. Результаты этих испытаний сведены в табл. 10.

Таблица 10

**Сравнительная чувствительность перхлоратных и хлоратных смесей**

| Состав смеси | Чувствительность к удару, определенная на копре при грузе в 2 *кг*: высота падения груза в *см* | Чувствительность к удару: результаты испытания | Чувствительность к трению в фарфоровой ступке | Температура вспышки | Чувствительность к огню (пламя спички) |
|---|---|---|---|---|---|
| 90% $KClO_3$ 10% серы | 10 | Взрыв | Взрыв | Вспышка при 176° | Быстро сгорает |
| 90% $KClO_4$ 10% серы | 100 | Взрыв со слабым звуком | Очень слабый треск | До 500° вспышки нет | Не загорается |
| 90% $KClO_3$ 10% древесной муки | 50 | Взрыв | Еле заметное потрескивание | Вспышка при 280° | Сгорает |
| То же | 30 | Не взрывает | | | |
| 90% $KClO_4$ 10% древесной муки | 100 | Взрыв со слабым звуком | Нечувствителен | Вспышка при 380—420° | Энергичная вспышка и частичное сгорание |

Результаты проведенных испытаний указывают на значительно меньшую чувствительность смесей с перхлоратом калия по сравнению с хлоратными смесями.

На меньшую чувствительность перхлоратных смесей указывает ■ Хутштейн[164], согласно которому смесь перхлората с серой можно сильно растирать; смесь эта дает вспышку лишь при сильном ударе или толчке.

По Касту, смеси перхлората калия с невзрывчатыми составными частями похожи на такие же составы с калиевой селитрой.

При нагревании с металлами перхлорат реагирует с такой же интенсивностью, как и хлорат калия.

Перхлорат калия является значительно более стойким ■ в отношении кислот. Он не разлагается ни соляной, ни азотной, ни разбавленной серной кислотами (первыми двумя даже при нагревании). С концентрированной серной кислотой образуется хлорная кислота, улетучивающаяся при нагревании.

На меньшую окислительную способность перхлората калия ■ сравнении с соответствующим хлоратом указывает отношение его к аммиаку и окислам азота. Аммиак окисляется перхлоратом только при температуре 430° (хлорат ниже 380°) с образованием азота, воды ■ небольшого количества $KNO_3$. Окись азота начинает действовать на перхлорат только при температурах выше 200°, ■ то время как с хлоратом реакция протекает уже при нормальной температуре.

### Взрывчатость перхлората калия

Перхлорат калия сам по себе не может быть взорван, но в смеси с горючими веществами он способен давать сходные по действию с порохом высокочувствительные смеси. Например, известен случай взрыва $KClO_4$, извлеченного из мин, происшедшего при его измельчении. При исследовании оказалось, что $KClO_4$ содержал до 3,8% нитросоединений. Поэтому правила хранения и перевозок хлоратов должны быть распространены и на перхлорат калия.

### Требования к перхлорату калия

Перхлорат калия должен иметь вид тонкого порошка белого цвета. Он должен быть по возможности свободен от солей натрия (хлориды и перхлораты) и хлоратов (их должно быть не более 0,2%).

По чистоте перхлорат калия должен быть таким же, как и хлорат калия.

## ПЕРХЛОРАТ АММОНИЯ

(хлорнокислый аммоний) $NH_4ClO_4$. Мол. вес 117,5.

### Физические свойства

Перхлорат аммония образует короткие прозрачные призмы ромбической системы, изоморфные с кристаллами перхлоратов калия, рубидия, цезия и таллия и перманганатов аммония и щелочных



металлов. При медленной кристаллизации могут образоваться кристаллы длиной более сантиметра.

Ромбическая форма перхлората аммония постоянна при низких температурах и при температуре 240° переходит в кубическую форму.

Удельный вес перхлората аммония, по данным различных авторов, лежит в пределах 1,87—1,95. Удельный вес кубической модификации, вычисленный по данным рентгенографического анализа, при температуре выше 240° равен 1,731—1,732.

Гигроскопичность. В отношении гигроскопичности перхлорат аммония уступает только хлорату натрия.

При хранении перхлората аммония во влажной атмосфере (над водой) увлажняемость его в 10—15 раз менее, чем аммиачной селитры (см. табл. 11).

Таблица 11

**Гигроскопичность перхлората аммония**

| Время в сутках | Увлажняемость в % |
|---|---|
| 2 | 1,68 |
| 6 | 3,64 |
| 14 | 4,48 |
| 39 | 7,48 |
| 61 | 11,02 |

Слеживаемость. В соответствии с высокой гигроскопичностью перхлорат аммония имеет тенденцию к слеживанию. Вследствие этого смеси с перхлоратом аммония должны содержать в своем составе вещества, уменьшающие слеживаемость (древесная мука и др.), и патронироваться во влагонепроницаемые оболочки.

Растворимость перхлората аммония в воде значительно меньше, чем у хлората натрия, но больше хлората и перхлората калия. Температурный коэфициент растворимости перхлората аммония лежит между хлоратом натрия и хлоратом и перхлоратом калия.

Растворимость перхлората аммония в воде приведена в табл. 12.

Таблица 12

**Растворимость перхлората аммония ■ воде**

| Температура в °С | Растворимость в 100 ч. воды в г | Температура в °С | Растворимость в 100 ч. воды в г |
|---|---|---|---|
| 0 | 12,39 | 60 | 51,55 |
| 10 | 17,72 | 70 | 58,63 |
| 20 | 23,43 | 80 | 67,76 |
| 30 | 29,79 | 90 | 76,22 |
| 40 | 37,18 | 100 | 88,25 |
| 50 | 44,29 | 107 | 93,86 |

Растворимость перхлората аммония в органических растворителях также выше, чем хлората и перхлората калия.

Теплота растворения перхлората аммония, по Бертло, равна 6,36 *кал/моль* (при растворении 1 ч. соли в 40 *л* воды при 20°).

**Теплота образования** перхлората аммония из элементов равна 79,7 *кал/моль*[166].

**Температура плавления** перхлората аммония лежит выше начальной точки разложения его ■ равна, по Джуа[166], 145°. По Науму и Ауфшлягеру, разложение его происходит без плавления.

**Теплота разложения.** Перхлорат аммония может разлагаться с образованием ■ продуктах реакции хлористого водорода или хлора. В зависимости от этого и количество выделяемой теплоты будет различно.

Так, при разложении перхлората аммония с образованием хлора теплота разложения его при постоянном давлении равна 38,3 *кал/моль* (при воде газообразной) и 58,3 *кал/моль* (при воде жидкой); при постоянном объеме теплота разложения равна 38,6 *кал/моль* (при воде газообразной) и 59,0 *кал/моль* (при воде жидкой). При разложении же перхлората аммония с образованием хлористого водорода теплота разложения его при постоянном объеме равна 31,8 *кал/моль* (при воде газообразной) и 45,9 *кал/моль* (при воде жидкой).

## Химические свойства

Перхлорат аммония имеет следующий процентный состав: азота 12,52%, хлора 31,8%, водорода 3,58% и кислорода 52,10%.

**Химическая стойкость.** Химическая стойкость перхлората аммония ниже стойкости хлоратов калия и натрия и особенно перхлората калия, но выше стойкости хлората аммония. Перхлорат аммония имеет несколько более высокую стойкость, чем нитрат аммония, который уже при нормальной температуре несколько диссоциирует на азотную кислоту и аммиак, вследствие чего всегда имеет кислую реакцию, в то время как перхлорат аммония при хранении в сухом виде показывает нейтральную реакцию, что указывает на отсутствие реакции разложения, ■ только ■ водном растворе начинает показывать кислую реакцию вследствие выделения аммиака.

**Термическое разложение.** Разложение перхлората аммония начинается при температуре выше 100°. По Дотришу[167], длительное нагревание перхлората аммония ■ течение 7 месяцев при 40° не показало уменьшения веса испытываемых образцов, в то время как продолжительное нагревание при 110° дало значительное уменьшение в весе, которое через 300 дней составило 23%. В противоположность этому Жирар и Ларош[168] при нагревании ■ течение 109 дней при температуре 100—125° не заметили никакой потери в весе. По их данным, разложение перхлората аммония начинается при температуре 135° и протекает настолько медленно, что обнаруживается лишь после пятидневного нагревания.

Согласно исследованиям Каста[169], разложение перхлората аммония начинается около 130°, причем разложение при этой температуре протекает раз в десять медленнее, чем аммиачной селитры.

По Форляндеру и Каашту[170], заметное разложение перхлората аммония начинается только при температуре 210°, а по Виллярду и Смиту[171], его можно сушить при 110° без потери в весе.

Состав продуктов распада перхлората аммония, а следовательно, и тепловой эффект реакции находятся в зависимости от температуры нагревания. По Доде[172], при 150° разложение происходит по уравнению

$$4NH_4ClO_4 = 2N_2O + 3O_2 + 8H_2O + 2Cl_2;$$

кроме того, образуются следы азота и его высших окислов, а также окислов хлора. Часть соли диссоциирует; на холодных местах выделяется сублимат чистого перхлората аммония.

При температуре 400° происходит внезапный распад со вспышкой по уравнению[173]

$$2NH_4ClO_4 = 2NO + O_2 + Cl_2 + 4H_2O$$

При взрывчатом распаде, а также при высоких температурах, по Бертло[174], перхлорат аммония распадается, главным образом, по уравнению

$$2NH_4ClO_4 = N_2 + 2O_2 + Cl_2 + 4H_2O \qquad (1)$$

и частично по уравнению

$$2NH_4ClO_4 = N_2 + 2{,}5O_2 + 2HCl + 3H_2O \qquad (2)$$

Во время охлаждения газообразных продуктов взрыва ■ результате вторичной реакции

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

образуется хлористый водород, ■ анализ продуктов распада показывает обычно следы хлора.

При разложении по первому уравнению выделяется 765 *л/кг*, а по второму — 810 *л/кг* (при 0°) газообразных продуктов.

**Влияние примесей.** Присутствие примесей в сильной степени снижает температуру и увеличивает скорость разложения перхлората аммония. По Касту, введение хлората калия или окиси железа снижает температуру разложения перхлората аммония до 110° (чистая соль не разлагается при 125°).

При большом содержании примесей ■ при более интенсивном нагревании скорость разложения настолько увеличивается, что большей частью разложение кончается вспышкой перхлората аммония.

В присутствии горючих веществ разложение хлората калия начинается при более высоких температурах, чем перхлората и нитрата аммония.

Наличие примесей снижает также и температуру вспышки. В табл. 13 показано влияние добавок на температуру вспышки перхлората аммония.

Добавка 0,5% хлората натрия снижает температуру вспышки перхлората аммония до 200°.

В отношении кислот он ведет себя так же, как перхлорат калия.

Таблица 13

**Влияние добавок на температуру вспышки перхлората аммония**

| Добавки | Количество добавок в % | Температура вспышки |
|---|---|---|
| Без добавки | | До 360° вспышки нет |
| Парафин | 5 | 287° |
| Окись железа | 0,5 | 308° |
| Древесный уголь | 5 | 285° |
| Красный древесный уголь | 0,5 | 307° |
| То же | 5 | 290° |
| Древесная мука | 0,5 | 305° |
| То же | 5 | 298° |
| Алюминий | 5 | 312° |
| Железо | 5 | 310° |
| Цинк | 5 | 315—317° |

## Взрывчатость перхлората аммония

При взрывчатом разложении перхлората аммония выделяется в 2,5—3 раза больше энергии и газообразных продуктов, чем при разложении хлоратов калия и натрия, и примерно равное количество тепла и газообразных продуктов, выделяемых при разложении аммиачной селитры.

Перхлорат аммония имеет бо́льшую чувствительность к удару, чем нитрат аммония; так, по Касту[175], при испытании на копре перхлорат аммония дает взрыв при падении груза в 5 *кг* с высоты 30 *см* (один взрыв из шести испытаний), в то время как нитрат аммония дает взрыв при падении груза в 10 *кг* с высоты 20 *см*.

При растирании в фарфоровой ступке он дает слабое потрескивание, и появляется запах хлора; нитрат аммония в этих условиях не показывает признаков разложения.

От искры и пламени бикфордова шнура он не воспламеняется даже при температуре 100—135° и загорается только при температуре 150—200° (лишь при соприкосновении со шнуром) и при этом быстро сгорает.

Зажженный при нормальной температуре интенсивным источником пламени перхлорат аммония спокойно и равномерно сгорает, без разбрызгивания и треска. Прибавление хлората натрия делает горение более энергичным и вызывает разбрызгивание вещества.

При сжигании на костре в железном ящике размером 85×85×85 *мм* с толщиной стенок 1 *мм* (вес вещества 630 *г*) перхлорат аммония дает вспышку через 1½ мин. При этом крышка отбрасывается, а ящик разрывается. Аммиачная селитра в этих условиях разлагается без вспышки.



При более интенсивном тепловом воздействии перхлорат аммония разлагается менее энергично, чем нитрат аммония; например, при бросании в раскаленную чашку он сгорает в 30—45 сек., а нитрат аммония в 20—25 сек. Здесь, повидимому, сказывается несколько большее содержание энергии в нитрате аммония.

Перхлорат аммония, подобно нитрату аммония, в отсутствии прочной оболочки от капсюля-детонатора не взрывает; например, свободно лежащий патрон в бумажной оболочке диаметром 4 *см* и длиной 40 *см* от трех и пяти капсюлей-детонаторов сдетонировал только на половину своей длины. В бумажной коробке весом 1,7 *кг* он не детонирует даже от 50 *г* заряда астралита. Детонация его в этих условиях протекает лишь при более мощном инициирующем заряде; например, патрон диаметром 6 *см* и длиной 60 *см* детонирует полностью от заряда 115 *г* прессованной пикриновой кислоты (аммиачная селитра в этом случае детонирует не полностью).

При наличии прочной оболочки взрыв перхлората аммония происходит значительно легче. В бомбе Трауцля он детонирует от капсюля-детонатора № 6 и дает при этом 200 *см*³ расширения, в то время как от капсюля-детонатора № 1 и № 3 он не детонирует.

Содержание воды в перхлорате аммония в значительной степени снижает его чувствительность и взрываемость. При взрыве в бомбе Трауцля перхлорат аммония в зависимости от содержания воды дает следующее расширение[176]:

| | |
|---|---|
| без воды | 220 *см*³ |
| с 1% „ | 150 „ |
| „ 3% „ | 120 „ |
| „ 5% „ | 65 „ |

При взрывании в цинковой гильзе он дает по пробе Гесса при трех капсюлях-детонаторах (азидотетриловых) только незначительное обжатие, а при пяти капсюлях-детонаторах — 12 *мм* (аммиачная селитра в этих условиях дает 8 *мм*).

По Касту[177], скорость детонации перхлората аммония равна 2500 *м/сек* (в железной трубе диаметром 3,5 *см*, при плотности 1,17 и при инициировании 110 *г* пикриновой кислоты). Наум и Ауфшлягер[178] получили скорость детонации 3800 *м/сек* (в железной трубе диаметром 60 *мм*) *.

В табл. 14 приведены основные взрывчатые характеристики перхлората аммония и аммиачной селитры.

Перхлорат аммония является наиболее чувствительным и наиболее взрывоопасным из всех рассматриваемых здесь хлоратов и перхлоратов.

По заключению германского Chemisch-technischen Reichsanstalt, производство и обращение с перхлоратом аммония следует считать

* Каст считает такое значение скорости преувеличенным.

Таблица 14

**Взрывчатые свойства перхлората и нитрата аммония**

| Соли | Плотность | Кубическая плотность | Теплота образования *Кал/моль* | Теплота образования *Кал/кг* | Теплота взрыва *Кал/кг* | Температура взрыва °С | Объем газообразных продуктов взрыва $V_0$ *л/кг* | Удельн. энергия *f* *кг/л* | Скорость детонации *м/сек* | Бризантность по формуле Каста *кгм/л сек* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_4ClO_4$ | 1,88 | 1,0 | 79,7 | 666 | 266 | 12[illegible]0 | 810 | 5575 | 3000 | 16 000 |
| $NH_4NO_3$ | 1,70 | 1,0 | 88,6 | 1107 | 347 | 1230 | 980 | 4600 | 3000 | 17 000 |

более опасными по сравнению с хлоратом калия и нитратом аммония. В то время как $KClO_3$ особенно реакционноспособен только с веществами, содержащими кислоты, и в смеси с органическими веществами легче загорается от искры и пламени, чем $NH_4ClO_4$ (в одинаковых условиях), однако, в случае перхлората аммония возникший взрыв легче может перейти в детонацию. В соответствии с этим во время процесса производства, хранения и при перевозках перхлорат аммония рекомендуется держать влажным (с содержанием влаги по крайней мере до 10%) и сушить только перед смешением.

При содержании 10% воды перхлорат аммония теряет взрывчатые свойства, и в этом случае его можно перевозить не как взрывчатое вещество, а как обычный окислитель, т. е. отдельно от горючих веществ, и хранить в складе, построенном не из горючего материала.

Перевозить и хранить перхлорат аммония следует по возможности отдельно от хлоратов. Совместное хранение перхлората аммония с хлоратами допустимо в том случае, если тара вполне прочна и в помещении не раскрывается.

Совместную перевозку в одном вагоне хлоратов и перхлората аммония можно допускать только при небольших количествах перевозимых солей и при условии прочной упаковки.

При хранении и перевозке в сухом виде перхлорат аммония должен быть отнесен к категории взрывчатых веществ.

## Требования к перхлорату аммония

Перхлорат аммония должен быть свободен от хлората, так как, по опытам Каста, содержание хлората понижает температуру вспышки взрывчатых веществ с перхлоратом аммония до 100°.

В Швейцарии допускается в перхлорате аммония для снаряжения снарядов не более 0,02% хлората, так как в противном случае он становится очень нестойким и металл снаряда сильно разъедается.

По Рейлли[179], перхлорат аммония, помимо отсутствия хлората, должен содержать не более 0,5% хлорида и сульфата, а влаги не свыше 0,25%; $NH_4ClO_4$ должно быть не менее 99%.

---

## ЛИТЕРАТУРА


1. Annal. de chim. IX, 22; Escales, Chloratsprengstoffe, s. 1, 1910.
2. Journ. de Paris, 31. X 1788.
3. Англ. пат. 14065 (1852).
4. Англ. пат. 2651 (1859) и 3297 (1862).
5. Англ. пат. 824 (1860).
6. Англ. пат. 2642 (1860) и 2223 (1861).
7. Англ. пат. 2266 (1865).
8. Англ. пат. 305 (1862); 1796 (1862); 2882 (1863); 1694 (1864).
9. Англ. пат. 14065 (1852); 1939 (1865); 2266 (1865).
10. Англ. пат. 3469 (1867).
11. Англ. пат. 1143 (1869); 2500 (1869).
12. Англ. пат. 1062 (1863).
13. Англ. пат. 960 (1867).
14. Англ. пат. 1800 (1867).
15. Англ пат. 447 (1880).
16. Англ. пат. 926 (1872).
17. Англ. пат. 2422 (1876).
18. Герм. пат. 95278 (1896).
19. Герм. пат. 124237 (1900).
20. Герм пат. 19593 (1900); англ. пат. 214 (1900).
21. Англ. пат. 5027 (1891).
22. Англ. пат. 9970 (1897).
23. Англ. пат. 816830 (1930).
24. Англ. пат. 4372 (1905).
25. Z. Schiess.- u. Sprengst., 103 (1925).
26. Англ. пат. 9970 (1897).
27. Герм. пат. 31786 (1884); англ. пат. 10986 (1884); герм. пат. 117051 (1893).
28. Фр. пат. 427188 (1930).
29. Англ. пат. 2459 (1875); 13876 (1884); 338027 (1933); 401207 (1932); амер. пат. 1923327 (1932); 188290; 2083143; 2083144 (1937).
30. Фр. пат. 458547 (1912).
31. Герм. пат. 313016 (1918).
32. Амер. пат. 1820567/8; 1882190; 1040793 (1912); 1923327 (1932); англ. пат. 626 (1895).
33. Англ. пат. 3846.
34. Герм. пат. 19432 (1882); 23258 (1882); англ. пат. 1969 (1882).
35. Англ. пат. 9359 (1892).
36. Герм. пат. 537201 (1891).
37. Dingl. J. 265, 277 (1887).
38. Амер. пат. 799687 (1904).
39. Фр. пат. 374656 (1907); англ. пат. 4846 (1882); 5323 (1882); 5986 (1882); герм. пат. 32911.
40. Амер. пат. 829326 (1905); герм. пат. 303289 (1918).
41. Герм. пат. 188355 (1905).
42. Англ. пат. 19267 (1891); герм. пат. 117051 (1898).
43. Англ. пат. 829462 (1905); 4846 (1882), 5323 (1882), герм. пат. 32911.
44. Англ. пат. 921 (1871); 2642 (1871).

45. Англ. пат. 5587 (1881); 5595 (1881); 5624 (1883); 5625 (1883).
46. Англ. пат. 9335 (1897).
47. Англ. пат. 2985 (1906); герм. пат. 215202 (1909); 237225 (1910); австр. пат. 56642 (1912).
48. Англ. пат. 9535 (1897); фр. пат. 263919 (1897).
49. Англ. пат. 124027 (1917).
50. Амер. пат. 1772695.
51. Герм. пат. 15202; 237225; 333016; 304000.
52. Z. Schiess.-u. Sprengst. 320 (1916); 174 (1917); 31, 92 (1916).
53. Герм. пат. 53420; 57732; англ. пат. 5027 (1891).
54. Герм. пат. 76131 (1892).
55. Герм. пат. 95278 (1896).
56. Герм. пат. 307080 (1917).
57. Англ. пат. 305 (1862).
58. Англ. пат. 13785 (1851).
59. Escales, Chloratsprengstoffe, S. 26.
60. Штетбахер, Пороха и взрывчатые вещества, ОНТИ, 446 (1936).
61. Англ. пат. 1984 (1865); 1375 (1868).
62. Англ. пат. 1471 (1888).
63. Gazz, 29, I, 121, 399; 29, II, 64, 478 (1899); англ. пат. 9190 (1897); 25838 (1898).
64. Герм. пат. 94516 (1896); англ. пат. 10362 (1897); норвежск. пат. 5403 (1896).
65. Бельг. пат. 143429 (1899); 143656 (1899).
66. С. Шрайбман, Производство бертолетовой соли и других хлоратов, ГОНТИ, М., 1938, стр. 74—88.
67. Ж. Биллитер, Новейшие достижения технической электрохимии, Госхимтехиздат, Л., 1934, стр. 247.
68. Г. Грубе, Основы электрохимии, Госхимтехиздат, Л., 1932, стр. 208.
69. Escales, Chloratsprengstoffe, S. 68.
70. Bunet, Bl. Soc. Franc. Elect. (2), 8, (1928).
71. P. Groth, Chem. Krystallographie, Leipzig, Bd. 2, S. 82.
72. Mallard, Bl. Soc. Min. 7, 355 (1884).
73. Retgers, Z. Kryst. 24, 128 (1895).
74. С. Шрайбман (см. 66), стр. 18.
75. Bl. Soc. Min., 29, 1520 (1906).
76. Z. Schiess.- u. Sprengst. 57 (1927).
77. J. pr. Ch. 119, 137, 243.
78. Thermochimie, Paris, т. 2, 186, 1897.
79. Ann. Phys. (4) 44, 1225 (1914).
80. Phil. Trans. 155, 142 (1865).
81. Ann. Chim. Phys. (3), 1, 129.
82. J. pr. Ch. (2), 11, 142, 143 (1875).
83. М. Рем, Учебник неорганической химии, т. I, ОНТИ, М., 1933, стр. 519.
84. Sanfourche u. Garden, Bl. Soc. Chim. (4), 35, 1092 (1924).
85. Levi, Atti zinc (5), 31, 214 (1922).
86. Эфраим, Неорганическая химия, ч. 1, Госхимтехиздат, Л., 1932, стр. 309.
87. W. Oerfel, Bioch. Z. 60, 483 (1914).
88. Z. anorg. Ch. 71, 381 (1911).
89. An. Españ. 795 (1929).
90. An. Españ. 34, 324 (1936).
91. Sur la force des matièrs explosifs la thermochimie, II, 178 (1883).
92. Langhlin a. Brown, J. Am. Soc. 50, 782 (1928).
93. Ann. Chim. Phys. (2), 40, 325 (1931).
94. Ann. Chim. Phys. (3), 7, 335 (1843).
95. Gmellns, Handbuch der anorganischen Chemie, 6, 348, 1927.
96. Z. phys. Ch. 44, 333 (1903).
97. J. Am. Soc. 46, 269 (1924).
98. Ber. Berl. Akad., 450, 1932.
99. Z. anorg. Ch. 71, 3861 (1911).
100. P. Blum, Dissertation, Gissen, S. 8, 1908.
101. V. Velley, Phil. Trans. A. 179, 282 (1889).
102. Z. anal. Ch. 21, 508 (1882).



103. Sur la force des matièrs explosifs la thermochimie, II, 179 (1883).
104. Z. anorg. Ch. 143, 95 (1925).
105. An. Españ. 34, 324 (1936).
106. J. Am. Soc. 50, 782 (1928).
107. J. Am. Soc. 45, 2331 (1923).
108. J. Am. Soc. 48, 1790 (1926).
109. J. Am Soc. 45, 1343 (1923).
110. Научные записки кафедры химии Днепропетровского института, стр. 172 (1926).
111. Pogg. Ann. 116, 171 (1862).
112. Научные записки кафедры химии Днепропетровского института, стр. 189, 197, 204 (1926).
113. Z. Electroch. 27, 4 (1921).
114. Pogg. Ann. 116, 171 (1862).
115. J. Chem. Soc. 24, 1151 (1871).
116. Chem. N. 58, 309 (1888).
117. J. Chem. Soc. 57, 272 (1890).
118. J. Chem. Soc. 57, 272 (1890).
119. An. Españ. 37, 324 (1936).
120. Z. anorg. Ch. 143, 951 (1925).
121. J. Am. Soc. 44, 143 (1922); Ber. 56, 1562 (1923).
122. Pr. chem. Soc. 26, 124 (1911).
123. Ch. Ztg. 46, 962 (1931).
124. Z. Schiess.- u. Sprengst. 133 (1921).
125. C. r. 144, 508 (1907).
126. Ann. Chim. Phys. (6), 21, 314 (1890).
127. С. Шрайбман, Производство бертолетовой соли и других хлоратов, ГОНТИ, М., 1938, стр. 207.
128. C. II, 2878 (1938).
129. Thermochimie, 2, 205, 1897.
130. Z. phys. Ch. 80, 227 (1912).
131. Ann. Phys. (4), 44, 1925 (1914).
132. Ann. Chem. J. 37, 497 (1907).
133. Thermochimie, 2, 205, 1897.
134. Thermochimie, 2, 205, 1897.
135. Bioch. Z. 68, 482 (1914).
136. Sur la force des matièrs explosifs la thermochimie, II, 178 (1883).
137. C. r. 129, 926 (1899).
138. J. Soc. chem. Ind. 21, 217 (1902).
139. Каст, Взрывчатые вещества и средства воспламенения, Госхимтехиздат, М., 1932, стр. 310.
140. Отчет о работе по определению взрыво- и пожароопасности соликамской бертолетовой соли, ПЭУ Союзвзрывпрома, 1938.
141. Отчет ПЭУ Союзвзрывпрома, 1938.
142. Escales, Chloratsprengstoffe, S, 59.
143. Rep. insp. expl. 135 (1899); Mém. poudr. Salp. X, 271 (1899—1900); Каст, Взрывчатые вещества и средства воспламенения, Госхимтехиздат, М. 1932, стр. 310.
144. Ch. Z. 1, 254, 404 (1899).
145. Каст-Мец, Химические исследования взрывчатых веществ, ОНТИ, М.-Л., стр. 318, 1934.
146. Explosives, matches and fireworks, London, 1938, стр. 5.
147. С. Шрайбман, Производство бертолетовой соли и других хлоратов, ГОНТИ, М., 1938, стр. 121.
148. С Шрайбман и А. Рейхсфельд, Применение хлоратов калия, натрия и кальция, Оборонгиз, М., 1939, стр. 22.
149. Ber. 56, 1157 (1923).
150. Ber. Berl. Akad. 457, 1932.
151. Gmelins, Handbuch der anorganischen Chemie, 21, 505.
152. J. Am. Soc. 42, 2047 (1920).
153. J. Am. Soc. 52, 551 (1930).

154. J. Am. Soc. **25**, 550 (1903).
155. Thermochimie, **2**, 186, 1897.
156. J. Chem. Soc. **45**, 409 (1884).
157. Thermochimie, **2**, 206, 1897.
158. Z. phys. Ch. A. **148**, 396 (1930).
159. Z. phys. Ch. A. **148**, 395 (1930).
160. J. Am. Soc. 45, 288 (1923).
161. Z. phys. Ch. **44**, 346 (1903).
162. Ber. 56, 1157 (1923).
163. Bl. Soc. chim. (4), **47**, 698 (1930).
164. Arch. Pharm. **65**, 161 (1851).
165. Ann. Chim. Phys. (5) **27**, 219 (1882).
166. Chimica delle Sostanze Explosive, Milan, S. 392, (1919).
167. Mém. poudr. Salp. XIV, 192; Escales, Chloratsprengstoffe, S. 167—168.
168. Moniteur scient, 1909; Escales, Chloratsprengstoffe, S. 75.
169. Z. Schiess.- u. Sprengst. 58 (1927).
170. Ber. 50, 1157 (1923).
171. J. Am. Soc. 45, 288 (1923).
172. Bl. Soc. Chim. (5) 5, 170 (1938); C. 1, 4022 (1938).
173. Bl. Soc. Chim. (5) 5, 170 (1938).
174. Thermochimie, II, 188, 1897.
175. Z. Schiess.- u. Sprengst. 78 (1927).
176. Z. Schiess.- u. Sprengst. 78 (1927).
177. Z. Schiess.- u. Sprengst. 209 (1927).
178. Z. Schiess- u. Sprengst. 122 (1924).
179. См. сноску 146.

# ЧАСТЬ II

# ХЛОРАТНЫЕ И ПЕРХЛОРАТНЫЕ ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

## ГЛАВА IV

## ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПРИГОТОВЛЕНИИ ХЛОРАТНЫХ И ПЕРХЛОРАТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Взрывчатые смеси представляют собой сложные системы, состоящие по меньшей мере из двух компонентов: окислителя и горючего, находящихся между собой в определенных соотношениях, близких к реакции полного окисления.

Взрывчатое превращение этих смесей представляет собой реакцию окисления, протекающую весьма быстро (десятитысячные доли секунды). Необходимым условием для протекания реакции с такой громадной скоростью является весьма тесное соприкосновение частиц горючего и окислителя между собой, что может быть достигнуто измельчением и смешением составных частей смеси. При этом реакция протекает тем быстрее, чем тоньше измельчение компонентов смеси и чем теснее они смешаны. Однако степень измельчения и смешения в различной мере сказывается на скорости разложения и, следовательно, на взрывном действии различных смесей. Наибольшее влияние этих факторов на взрывное действие имеет место в смесях с окислителями пониженной активности, выделение кислорода которых происходит при высоких температурах и с поглощением тепла. В общем здесь существует такая закономерность: чем выше температура разложения окислителя, чем больше его эндотермичность разложения и меньше количество выделяемого кислорода, тем тоньше должно быть измельчение и лучше смешение.

В смесях, составной частью которых являются хлораты, в соответствии с их экзотермичностью разложения степень измельчения и смешения оказывает значительно меньшее влияние, чем в случае смесей с нитратами. Достаточно измельчение хлоратов до величины кристаллов 0,1—0,2 *мм* (сито 30—50) и простого смешения компонентов, например, во вращающемся барабане (без шаров) или ручным перемешиванием с расплавленным или жидким горючим веществом, чтобы получить сравнительно легко взрывающуюся смесь бризантного действия *.

---

* С твердыми горючими бризантность до 10—12 *мм* по Гессу, а с жидкими — до 13—15 *мм*.

С увеличением степени измельчения и смешения взрывное действие здесь увеличивается в значительно меньшей мере, чем при всех прочих практически применяемых окислителях, исключая разве лишь перхлорат аммония. Но и в данном случае в смесях с ненитрованными веществами для получения хорошего взрывного действия требуется сравнительно тонкое измельчение компонентов. Из фиг. 5 видна зависимость бризантного эффекта хлоратных смесей от степени измельчения компонентов.

Фиг. 5. Зависимость бризантности хлоратных взрывчатых веществ от степени измельчения $KClO_3$.

Зависимость взрывного действия смесей с перхлоратом калия от степени измельчения и смешения их будет значительно большей, чем у хлоратных смесей. Само собой разумеется, что влияние степени измельчения на взрывное действие смесей для одного и того же окислителя будет зависеть также и от химической природы горючего.

Следовательно, для получения хлоратных взрывчатых веществ не требуется такого тонкого измельчения и тесного смешения, как, скажем, для аммиачноселитренных взрывчатых смесей.

Смеси с перхлоратом калия требуют уже более тонкого измельчения и тесного смешения, чем с хлоратами. Хорошее смешение обеспечивается здесь, как и в случае хлоратных смесей, самой природой горючих компонентов, применяемых при производстве этих смесей.

Введение низкоплавких и пластических горючих веществ в хлоратные, а также в аммонперхлоратные взрывчатые смеси имеет основной целью уменьшение чувствительности этих смесей к механическим воздействиям. Кроме того, это позволяет использовать дополнительные источники сырья (изомеры и промежуточные продукты нитрации, а также ненитрованные вещества — парафин, нафталин, минеральные и другие масла).

Уменьшение чувствительности хлоратных взрывчатых смесей, достигаемое введением пластических горючих веществ (парафин, вазелин, минеральные и другие масла), обусловливается эластичностью и пониженной химической активностью последних.

Большое влияние, наряду с эластичностью, на уменьшение чувствительности взрывчатых смесей имеет химическая природа добавок.



Таким образом флегматизирующее действие добавок (флегматизаторов) обусловливается химической стойкостью и вязкостью (эластичностью) их. Следовательно, наилучшими флегматизаторами являются те вещества, которые наряду с высокой вязкостью (эластичностью) имеют высокую химическую стойкость.

Наиболее распространенным флегматизатором является касторовое масло, основное достоинство которого — большая вязкость и растворимость в нитросоединениях, в смесях с которыми оно лишь и применяется. К числу недостатков касторового масла следует отнести относительно легкую окисляемость его и гигроскопичность.

При производстве хлоратных взрывчатых веществ необходимо почти полное отсутствие свободных минеральных кислот, которые могут содержаться, в частности, в нитросоединениях. Малейшие следы кислот освобождают хлорноватую кислоту, которая вследствие своей сильной окисляющей способности может вызвать пожар или даже взрыв. Например, на одном заводе произошел взрыв в помещении мешки вследствие недостаточной чистоты динитротолуола. Накоплявшаяся на дне запасного бака для жидких нитросоединений кислота попала в хлоратит и вызвала воспламенение. Поэтому все исходные вещества, поступающие в производство, должны тщательно контролироваться на содержание в них кислотности.

В качестве исходных материалов при производстве хлоратных взрывчатых веществ, кроме хлоратов калия или натрия, применяются ди- и тринитропроизводные толуола и ксилола, моно- и динитропроизводные нафталина, антрацена, дифениламина и др., а также нафталин, антрацен, парафин (как флегматизатор или как основное горючее вещество в простейших составах), вазелин и касторовое масло (как флегматизаторы), древесная мука (в качестве добавки, уменьшающей слеживание), керосин и жидкие углеводороды ароматического ряда (как горючее для взрывчатых смесей типа Шпренгеля).

Введение нитроглицерина в количестве 2—4% хотя и увеличивает восприимчивость смесей к детонации, однако повышает чувствительность и увеличивает опасность при их изготовлении и, наконец, связывает производство хлоратных взрывчатых веществ с нитроглицериновым заводом.

При изготовлении взрывчатых веществ на основе перхлората калия в качестве горючих компонентов применяют, главным образом, нитрованные вещества, состав которых указан выше; в качестве вещества, уменьшающего слеживаемость, применяют также древесную муку. В отдельных случаях в смеси вводится флегматизатор — парафин; в большинство составов вводится аммиачная селитра в основном с целью удешевления этих взрывчатых веществ, и также для увеличения фугасного действия. В отношении введения нитроглицерина остается в силе сказанное в связи с хлоратными взрывчатыми смесями.

При производстве перхлоратных взрывчатых веществ хотя и не требуется той степени чистоты исходных продуктов в отношении

кислотности, как в случае хлоратитов, но все же и здесь наличие кислотности может привести к воспламенению.

При изготовлении аммонперхлоратитов в качестве исходных веществ применяют в основном те же компоненты, что и при фабрикации хлоратитов. Кроме того, в составы, предназначенные для закрытых разработок, вводят нитрат калия или натрия; в практике применяют большей частью последний вследствие его меньшей стоимости.

### Производство хлоратных взрывчатых веществ

Производство хлоратных взрывчатых веществ отличается большой простотой вследствие указанных выше обстоятельств (отсутствие необходимости тесного смешения компонентов смеси) и не требует сложного оборудования. Оно состоит из следующих фаз: 1) подготовки хлоратов (сушка и измельчение), 2) подготовки горючих компонентов (сушка и просеивание древесной муки, дозировка компонентов и другие подобные операции), 3) мешки компонентов, 4) вальцовки (при ручном перемешивании), 5) просеивания смеси и, наконец, 6) патронирования.

Существует два способа производства хлоратных взрывчатых веществ: упрощенный способ с ручным перемешиванием и последующим патронированием и более новый и совершенный способ с механической мешкой, впервые введенный в 1911 г. Рубиным на заводе в Листале (Швейцария). Первый способ производства не требует сложной аппаратуры — в этом его преимущество, кроме того, он более безопасен; применяется в установках с небольшой производственной мощностью.

Основное преимущество второго способа — большая производительность, поэтому применяется он, главным образом, в установках с большой производственной мощностью.

Для производства взрывчатых веществ хлораты должны поступать на завод, как правило, с небольшим содержанием влаги, и здесь должна производиться только дополнительная сушка этих солей с доведением влажности до 0,1 — 0,2% *. Если поступающие хлораты имеют небольшую влажность (1—1,5%), то их следует измельчать до сушки, что уменьшает продолжительность ее и позволяет высушивать продукт до более низкого содержания в нем влаги.

Об аппаратуре для измельчения хлоратов, а также о режиме их сушки было сказано в разделе производства этих солей. Здесь лишь добавим, что при небольшой производственной мощности сушку хлоратов рациональнее производить в периодически действующих аппаратах: шкафах, камерах, плитах, тарелочных аппаратах и т. д., что позволяет всегда иметь хлораты в нагретом состоянии.

После сушки хлораты просеиваются через сито № 10 ** (для смесей с нитросоединениями) или № 30—50 (в случае смесей без

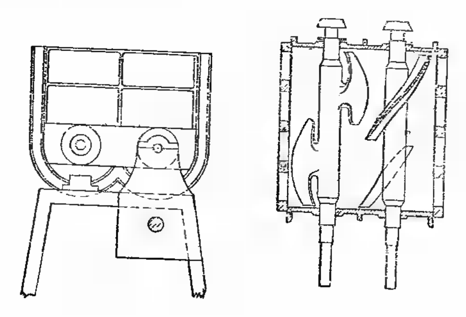
* Во Франции для производства шеддитов хлораты сушат до влажности 0,15%.

** Номер сита указывает число отверстий на 1 *см*.



нитросоединений) и в нагретом состоянии поступают в мастерскую смешения. Если хлораты после сушки не сразу поступают на смешение, то во избежание охлаждения их следует хранить в специальных помещениях с повышенной температурой (70—75°).

Сушку и измельчение рациональнее производить в одном помещении. Эти операции (при соблюдении вышеуказанных условий) не относятся к категории особо опасных, а поэтому мастерские строятся без обвалования.



Фиг. 6. Мешатель Вернер-Пфлейдерера.

Основной операцией при производстве хлоратных взрывчатых веществ является смешение компонентов.

Приводим описание механического способа смешения в том виде, в каком он применяется на французских шеддитных заводах. Мешка производится в мешателе Вернер-Пфлейдерера (фиг. 6). Мешатель представляет собой бронзовый ящик, имеющий вид параллелепипеда, дно которого имеет форму двух цилиндров с общей образующей. Мешатель снабжен рубашкой, в которую можно пропускать по желанию пар или холодную воду. Внутри мешателя на двух параллельных валах, вращающихся в противоположных направлениях, попарно помещены четыре винтообразные лопасти, обеспечивающие перемешивание.

Загрузка мешателя — 150 *кг*. Продолжительность операции — 30 мин. В случае изготовления шеддита № 8 загрузка достигает 180 *кг*.

При механической мешке шеддитов на стенках и лопастях мешателя при охлаждении образуются корки. Их присутствие может вызвать несчастные случаи вследствие трения, возникающего во время мешки *.

* Такой несчастный случай был причиной катастрофы в Шедде, во время которого были убиты главный инженер Дотриш и инженер Бабю.

Мешка взрывчатых веществ О № 5 или № 5bis (с ди- и тринитротолуолом и касторовым маслом) производится следующим образом. В мешатель помещают нитропроизводные *, касторовое масло и краситель ** и, закрыв его алюминиевой крышкой, пропускают через рубашку пар. Перемешивают содержимое в течение 2 мин., при этом температура в мешателе достигает 60—70°. После этого [redacted] мешатель вводят нагретый хлорат и мешку продолжают дальше. Через 1—2 мин. пар заменяют холодной водой, регулируя приток ее таким образом, чтобы охлаждение происходило достаточно медленно. Внезапное охлаждение влечет за собой образование корок, а слишком продолжительное предварительное нагревание дает очень жидкую массу и также благоприятствует образованию корок. После пятиминутного перемешивания мешатель останавливают, очищают (если необходимо) стенки от налипшего продукта и снова вращают в течение 4 мин., но в обратную сторону. Наконец, аппарат при помощи рычага наклоняют и пересыпают полученное взрывчатое вещество [redacted] жестяные ящики, предварительно просеяв его через сито с отверстиями в 7 *мм*.

В Германии к концу операции прибавляли немного нитроглицерина (3—4%).

При производстве желатинированных шеддитов смешению предшествует процесс желатинизации (при температуре 40—50°) и затем готовая желатина обрабатывается в мешателе с необходимым количеством хлората. Обработка ведётся до тех пор, пока масса не станет однородной.

При производстве взрывчатого вещества О № 8 во избежание образования корок мешатель не охлаждают, [redacted] ограничиваются только прекращением притока пара [redacted] рубашку.

Во избежание несчастных случаев мастерская мешки изолируется от остальных зданий и окружается валами. Мешатель приводится в движение с находящегося вблизи мастерской мостика управления, также защищенного. Все манипуляции производятся с этого места, так что во время работы мешателя рабочие не входят в мастерскую. Специальные приспособления останавливают аппарат, как только открывается дверь мастерской. Наконец, мешатель снабжен предохранителем, разъединяющим мешатель и передаточный вал, как только трение в аппарате превысит известный предел.

Ручная мешка производится в баках с двойными стенками, нагреваемых паром до 60—70°. Внутренняя стенка сделана из алюминия. В бак сначала помещают нитропроизводные, затем касторовое масло, краситель и, наконец, хлорат. Для получения однородной смеси масса перемешивается деревянной лопаткой до тех пор, пока окрашенные частицы хлората совершенно не исчезнут (5—6 мин.). Затем теплая масса выгружается в жестяной ящик и подвергается вальцеванию. При вальцевании получается удовлетворительная гомогенизация, [redacted] главное, не создаются те опасные моменты, которые имеют место в мешателе при охлаждении (образование корок). Подвергнутое вальцеванию или механической мешке взрывчатое вещество просеивается через сито с отверстиями в 4,5 *мм* и развешивается в пропитанные парафином полотняные мешочки.

* Содержание влажности в горючих компонентах должно быть не выше, чем это указано в технических условиях на них, например, для нитросоединений не более 0.5% (вместе с летучими), для парафина не более 0,1%.

** Краситель добавляется для контроля за качеством смешения.



В противоположность этому, по Мартелю, во Франции[1] шеддиты патронируются в гильзы диаметром 23, 25 и 30 *мм*.

Для получения зерненых шеддитов масса после смешения в ванне протирается через сито, имеющее отверстия диаметром 0,6 *мм*, а отсев снова измельчается (смешивается) вместе со следующей закладкой.

По Касту, зернение состоит в том, что полученная масса несколько раз перетирается в подогретом состоянии (30—35°) через ряд латунных сит возрастающей частоты до получения полной однородности.

Для устранения слеживания просеянную (протертую) массу перед патронированием выдерживают в течение одного или нескольких дней до полного затвердевания нитросоединений. После полного затвердевания и кристаллизации просеянный материал доставляется в патронировочную мастерскую. В целях безопасности патронирование лучше производить в нескольких небольших (деревянных) мастерских, причем в каждой из них должно находиться небольшое количество взрывчатых веществ и небольшое число людей. При этом условии мастерские можно и не обваловывать.

Ручное патронирование хлоратных взрывчатых веществ производят в деревянных формах с отверстием, соответствующим диаметру патронов. В эти формы вставляют открытые с одного конца бумажные гильзы и постепенно наполняют их хлоратитом, набивая его деревянным пробойником. Затем патроны быстро опускают в нагретый до 80° парафин. Дав стечь парафину, укладывают готовые патроны в картонные коробки по 2,5 *кг* в каждую, затем связывают их в пакеты по 10 штук и для отсылки по месту назначения укупоривают в деревянные ящики.

Каст указывает, что такие сравнительно безопасные взрывчатые вещества, как шеддиты, можно также патронировать при помощи машин, служащих для патронирования динамитов.

Практически механизацию патронирования хлоратных взрывчатых веществ осуществил упоминавшийся уже Рубин. Он использовал для этого патронировочный станок, применяемый при патронировании аммонитов, изменив его в соответствии со свойствами шеддитов. Этот способ патронирования был введен сначала в Швейцарии, откуда был заимствован другими странами.

Парафинирование патронов производится весьма несовершенно. Для механизации этой операции можно использовать парафинировочные станки, применяемые в аммонитном производстве, например, вращающийся диск с вырезами.

Производство хлоратных взрывчатых веществ типа Шпренгеля значительно проще, чем взрывчатых смесей с твердыми окислителями. Оно состоит из подготовки хлоратов (измельчение и сушка), подготовки древесной муки (сушка и просеивание), смешения этих компонентов, патронирования и, наконец, напитывания.

Для данного типа взрывчатых веществ требуется особенно сухая соль, поэтому ее следует сушить до содержания влаги не более 0,1%, для чего требуется сильное просушивание. На фабрике в Лительсгейме (Германия) сушку $KClO_3$ производят до содержания 0,05% влаги. В этом случае требуется также и тонкое измельчение (по меньшей мере 92% соли должно проходить через сито, имеющее 2500 отверстий на 1 *см*²).

Смешение хлоратов с древесной мукой можно производить в барабанных смесителях с бакаутовыми шарами или на тарелочных аппаратах.

Хотя смесь хлората с 3% древесной муки и не является взрывчатой, но в первый момент перемешивания, когда составные части этой смеси еще не равномерно распределены, опасность взрыва не исключена. В 1926 г. в Вюргендорфе (Германия) взорвалось 200 *кг* смеси, причем вероятной причиной взрыва было трение. Поэтому выполнение данной операции следует производить таким образом, чтобы была исключена возможность возникновения трения или удара.

Патронирование хлоратных взрывчатых веществ с добавками древесной муки можно производить на обычных дозировочных аппаратах, применяемых при патронировании аммонитов. Патронирование производят в продырявленные гильзы из пергамента или полупергамента, вставленные в деревянные или металлические формы с целью воспрепятствования разрыву гильзы, так как патронирование (состав с 3% древесной муки) производится с некоторым уплотнением (плотность 1,4—1,5).

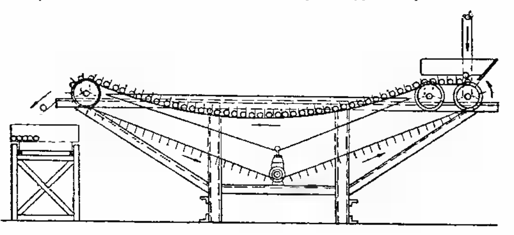
Во Франции окислитель ($KClO_3+MnO_2$) прессуется и завертывается затем в тряпичную бумагу, пропускающую жидкость.

Патронирование является совершенно безопасной операцией, так как эта смесь невзрывчата.

Напитывание патронов можно производить как на месте производства, так и на месте потребления. Последний способ имеет преимущество в смысле большей безопасности, так как со взрывчатым веществом соприкасается лишь ограниченный круг лиц, непосредственно ведущих взрывные работы. С другой стороны, напитывание патронов на месте потребления трудно выполнить с достаточной точностью и связано с рядом других неудобств. Поэтому в последнее время эту операцию в Германии выполняют на месте производства.

Вследствие небольшой продолжительности «жизни» этих взрывчатых веществ (с керосином до 10 и нитробензолом до 12 суток) их следует производить на небольшом расстоянии от места потребления (обычно в непосредственной близости от места взрывных работ, например, калийного рудника), куда напитанные патроны могут быть быстро поданы автотранспортом. Процесс напитывания патронов играет весьма большую роль в изготовлении этого типа взрывчатых веществ, так как избыток или недостаток углеводорода влечет за собой снижение взрывного эффекта и даже отказ.

В практике напитывание патронов обычно производят погружением их на точно определенное время или в отмеренное количество углеводорода. В первом случае напитывание лучше производить при помощи специального аппарата (фиг. 7). Напитывание



Фиг. 7. Аппарат для напитывания патронов.

патронов можно производить также и на станке для парафинирования патронов, ход которого можно отрегулировать так, чтобы при прохождении патрона через углеводород он поглощал нужное количество последнего.

Для равномерного напитывания, согласно шведск. пат. 77781, хлорат рекомендуется гранулировать, так как в этом случае при одной и той же степени уплотнения получается одинаковая величина пор и, следовательно, обеспечивается одинаковая скорость поглощения.

На медзянкитной фабрике в Лительсгейме напитывание производится путем обливания патронов, уложенных в ванне, из дозировочной машины. Эта операция производится в три приема. Каждый раз дается $^1/_3$ того количества углеводорода, которое требуется для полного напитывания; при этом после каждой операции патроны переворачиваются на $^1/_3$ вокруг собственной оси. Процесс поглощения происходит весьма быстро — в течение нескольких секунд (для всех трех операций).

Ряд патентов рекомендует производить из хлората калия брикеты с большой плотностью (около 2,1), которые способны поглощать, например, не более 10% углеводорода. Нам кажется, что при такой большой плотности эти взрывчатые вещества вряд ли будут способны детонировать, так как по полученным нами данным даже при плотности 1,75 (с 8% керосина) бризантность их составляет лишь 4 *мм*.

Напитывание патронов можно производить любой горючей жидкостью, не обладающей большой вязкостью. В противном слу-

чае поглощение жидкости и растекание ее по патрону становится весьма затруднительным.

В качестве горючей жидкости хорошо зарекомендовал себя керосин с температурой вспышки не ниже 34,6°, применяемый в Германии в хлоратите 3 и ранее в медзянките.

Во Франции для этой цели применяют смесь из нитробензола, скипидара и нефти.

У нас до революции применялся нитробензол.

Смеси с нитробензолом имеют бо́льшую бризантность (15—17 *мм* вместо 12,5—13 *мм* с керосином) и лучше передают детонацию от патрона к патрону, чем с керосином. Но зато эти смеси более чувствительны к удару и имеют большую скорость испарения; кроме того, не нужно упускать из виду и токсичность нитробензола, особенно в случае применения смесей с ним для закрытых работ.

Для напитывания патронов можно применять также углеводороды ароматического ряда (бензол, толуол, ксилол и др.), при этом получаются смеси с хорошей бризантностью и пониженной чувствительностью, но продолжительность жизни этих составов мала — всего 24 часа.

Наконец, укажем на смесь, горючей частью в которой является углеводород, имеющий при обыкновенной температуре и давлении газообразную форму, например, пропан, бутан и др. Углеводород поглощается в сжиженном состоянии. Для уменьшения испарения рекомендуется прибавлять адсорбирующие вещества, например, силикагель. Напитывание патронов производится только перед самым потреблением. Достоинство этого взрывчатого вещества, а также смесей с ароматическими углеводородами состоит в том, что в случае отказов при взрыве по прошествии короткого периода времени они теряют свою взрывчатость.

Напитанные патроны (в случае изготовления на заводах) завертывают во вторую оболочку из плотной бумаги, удаляемую перед заряжанием шпура. Патроны (при напитывании керосином) должны применяться не ранее 24—48 час. после напитывания, что дает возможность керосину распределиться равномерно по окислителю.

Патроны завертываются в пачки и укупориваются в ящики.

Напитывание не является опасной операцией, и мастерская не обваловывается.

В заключение следует отметить, что производство хлоратитов с жидкими горючими добавками значительно проще и безопаснее, чем с твердыми. Наиболее ответственной операцией, требующей навыка, является напитывание.

### Производство перхлоратных взрывчатых веществ

Производство перхлоратных взрывчатых веществ в общем сходно с производством хлоратитов; но так как в состав этих взрывчатых веществ наряду с основным окислителем — перхлоратом — обычно вводят нитраты, здесь имеет место одна дополнительная операция — смешение окислителей. Это смешение производится на тарелочных аппаратах, но его можно производить также и в барабанных смесителях. Эту операцию лучше производить в мастерской подготовки (сушки и измельчения) окислителей.

Вследствие повышенной чувствительности и большой влажности (до 10%) сушку и измельчение перхлората аммония следует производить на тарелочных аппаратах, имеющих обогрев.

Для смешения смеси перхлората калия и аммиачной селитры с горючими компонентами не исключена возможность применения наряду с описанным выше смесителем Вернер-Пфлейдерера также и тарелочного аппарата с обогревом; применение этого аппарата для смешения хлоратных смесей весьма сомнительно из-за его опасности.

Мастерские мешки при производстве перхлоратных взрывчатых веществ обносятся валами.

М е р ы б е з о п а с н о с т и. Первым требованием при производстве хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ является полнейшая чистота. Сосуды и приборы должны содержаться в чистоте. Следует обратить внимание на то обстоятельство, что деревянные части аппаратов, одежда рабочих и мусор в мастерских вследствие впитывания хлоратной пыли становятся очень опасными в пожарном отношении. Особенно легко впитывается вследствие своей гигроскопичности пыль хлората натрия. Поэтому необходимо время от времени основательно промывать все аппараты. Далее, следует строго придерживаться рецептуры, а самое смешивание производить достаточно тщательно, так как если надлежащее перемешивание не достигнуто, то в значительной степени возрастает опасность при дальнейшей обработке смесей. Наконец, следует обратить внимание на инструктаж обслуживающего персонала в отношении ознакомления его с опасностями, связанными с данным производством, а также с мероприятиями по технике безопасности.

## ГЛАВА V

## СОСТАВЫ ХЛОРАТНЫХ И ПЕРХЛОРАТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Составы хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ, описанные в литературе, весьма разнообразны. Бо́льшая часть из них имеет лишь патентное значение, и в производственном масштабе они никогда не изготовлялись.

В настоящее время число применяемых или разрешенных к применению составов весьма ограничено.

Переходим к обзору наиболее интересных составов хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ.

## Хлоратные взрывчатые вещества

Во Франции число составов, разрешенных к производству, еще велико и достигает двенадцати (см. табл. 15). Кроме этих составов, разрешено к употреблению взрывчатое вещество типа «Прометей», называемое «взрывчатое вещество О № 3».

Состав этого вещества следующий (в процентах):

| | | a | | b | |
|---|---|---|---|---|---|
| Окислитель | Хлорат калия | 95 | 87 | 90 | 87 |
| | Перекись марганца | 5 | | 10 | |
| Горючее | Нитробензол | 50 | 13 | 60 | 13 |
| | Терпентинное масло | 20 | | 15 | |
| | Нефть | 30 | | 25 | |

Окислитель и горючее смешивают друг с другом в отношении 87 : 13. Это взрывчатое вещество заменяет черный минный порох, который оно превосходит по силе взрыва.

Таблица 15

**Состав шеддитов, производимых во Франции**

| Состав | № 1 | | № 2 | № 4 | № 5 | № 5bis | № 6 | | | № 7 | № 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 41 | 60bis | | | | | a | b | c | | |
| Хлорат калия | 80 | 80 | 79 | 90 | — | — | 90 | 90 | 89 | — | — |
| Хлорат натрия | — | — | — | — | 79 | 79 | — | — | — | 90 | 90 |
| Мононитронафталин | 12 | 13 | 1 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Динитротолуол | — | 2 | 15 | — | 16 | 2 | — | — | — | — | — |
| Тринитротолуол | — | — | — | — | — | 14 | — | — | — | — | — |
| Касторовое масло | 8 | 5 | 5 | — | 5 | 5 | — | — | — | — | — |
| Парафин | — | — | — | 10 | — | — | 7 | 7 | 5 | 7 | 10 |
| Вазелин | — | — | — | — | — | — | — | 3 | 4 | 3 | — |
| Тяжелое нефтяное масло | — | — | — | — | — | — | 3 | — | — | — | — |
| Смола | — | — | — | — | — | — | — | — | 2 | — | — |

Состав О № 6 во время войны 1914—1918 гг. употреблялся во Франции и Италии (в последней под названием I. S.) ■ отношении окислителя к горючему, как 85 : 15, в качестве заряда для ручных гранат и других огнеприпасов ближнего боя. Затем он был вытеснен составом О № 8, известным под названием «взрывчатое вещество S».

По другим данным, эти смеси применялись в отношении 90 : 10 (7% парафина, 3% вазелина).

Во время войны употреблялся также и состав О № 5.

По Касту, во французских вурфминах ■ 1915 г. ■ качестве разрывного заряда применялась смесь, состоящая из 85% хлората калия, 10% динитротолуола и 5% воскообразного вещества.

В Германии хлоратные взрывчатые смеси, оставленные после унификации 1923 г. в списке допущенных взрывчатых веществ, имели следующий состав [2].



Хлоратит 1.

70—80% хлората калия и (или) натрия, из которых до 20% от общего количества взрывчатого вещества может быть заменено перхлоратом калия и (или) калиевой селитрой.

12—20% нитропроизводных толуола и (или) нафталина и (или) дифениламина.

1—5% растительной муки.

3—5% твердых углеводородов и (или) масел и (или) жиров.

2—6% нитроглицерина.

Хлоратит 2.

70—85% хлората калия и (или) натрия, из которых до 20% может быть заменено перхлоратом калия.

10—20% нитропроизводных толуола и (или) нафталина и (или) дифениламина.

1—5% растительной муки.

3—5% твердых углеводородов и (или) масел или жиров.

Хлоратит 3.

88—91% хлората калия и (или) натрия.

12—9% жидких углеводородов с температурой вспышки не ниже 30%.

Хлоратит 3 в практику вошел в несколько измененном составе:

| | | |
|---|---|---|
| Хлорат калия | 87—89% | 83% |
| Древесная мука | 3 | 12 |
| Керосин или парафиновое масло | 8—10 | 5 |
| Плотность патронов | 1,45—1,55 | 1,05 |
| Расширение ■ бомбе Трауцля, *см*³ | 220 | 225 |
| Скорость детонации, *м/сек* | около 3000 | около 3300 |

С 12% древесной муки получается менее бризантное взрывчатое вещество, чем с 3% древесной муки, и по своему взрывному действию близко подходящее к черному пороху. Это взрывчатое вещество применяется, главным образом, в соляных разработках.

Отличительной особенностью немецких хлоратитов является высокая дифференциация их в отношении состава (большая, чем французских шеддитов), что позволяет получать взрывчатые вещества, весьма различные по действию, — от высокобризантного, близкого по действию к высокопроцентным динамитам, до слабобризантного, близкого по действию к черному пороху. Кроме того, немецкие составы имеют меньшую склонность к слеживанию вследствие наличия муки, чем шеддиты.

В настоящее время в Германии производится лишь хлоратит 3, остальные два хлоратита сняты с производства из-за высокой их стоимости и из списка разрешенных для применения ■ горной промышленности взрывчатых веществ исключены *.

* Zulassung von Sprengstoffen u. Zündmitteln für der deutschen Bergbau, 1935 г., стр. 45.

Во время войны 1914—1918 гг. в Германии в большом количестве производились корониты и альбиты различного состава, наиболее типичные представители которых приводятся ниже [3] (состав в процентах):

| | Корониты | | Альбит |
|---|---|---|---|
| Хлорат натрия | 76 | 83 | 80 |
| Мононитронафталин | 5 | 8 | — |
| Динитронафталин | 5 | — | 12 |
| Древесная мука | 2 | 1 | 3 |
| Парафин | 8 | 5 | — |
| Фенантрен | — | — | 3 |
| Нитроглицерин | 4 | 3 | 2 |

Вследствие недостатка сырья при производстве этих составов употреблялись нитронафталины и малоценные сорта динитротолуола.

По окончании войны в хлоратные взрывчатые вещества стали вводить ди- и тринитротолуол, при этом получали более бризантные ВВ.

Одним из наиболее мощных хлоратных взрывчатых веществ, изготовлявшихся в Германии некоторое время после войны, является коронит следующего состава (в процентах):

| | Коронит Т1 (хлоратит 1) | Коронит Т2 (хлоратит 2) |
|---|---|---|
| Хлорат натрия | 70—72 | 73—75 |
| Древесная мука | 1—2 | 1—2 |
| Три- и динитротолуол | 18—20 | 18—20 |
| Парафин | 3—4 | 3—4 |
| Нитроглицерин | 3—4 | — |

О свойствах его можно судить по следующим данным:

| | Коронит Т1 | Коронит Т2 |
|---|---|---|
| Кислородный баланс | +3,0% | +1,9% |
| Расширение в бомбе Трауцля | 290 *см³* | 280 *см³* |
| Обжатие свинцовых столбиков | 20 *мм* | 19,5 *мм* |
| Чувствительность к детонации | капсюль № 3 | капсюль № 1 |
| Передача детонации на расстоянии (25-*мм* патроны) | 8 *см* | 8 *см* |
| Скорость детонации | 5000 *м/сек* | 4300 *м/сек* |
| Плотность патронов | 1,57 | 1,46 |
| Теплота взрыва | 1250 *кал* | 1280 *кал* |
| Температура взрыва | 3645° | 3700° |

Следует отметить бо́льшую восприимчивость к детонации коронита Т2, чем коронита Т1, объясняющуюся его порошкообразным состоянием. Пластичный коронит Т1, несмотря на присутствие нитроглицерина, менее чувствителен к удару и трению, чем коронит Т2.



В Германии до и во время войны 1914—1918 гг. с успехом применялось взрывчатое вещество «силезия», один из составов которого содержал 80% хлората калия и 20% обработанной азотной кислотой смолы.

В Австрии во время войны изготовлялись хлоратиты следующих составов:

1) 88% хлората калия, 12% антраценового масла;

2) 85% хлората калия, 10% парафина, 5% антраценового масла.

В Англии в войну 1914—1918 гг. применялись различного типа шеддиты. Приводим состав одной из наиболее часто применявшихся смесей (в процентах):

| | |
|---|---|
| Хлорат калия | 79 |
| Динитротолуол | 15 |
| Нитронафталин | 1 |
| Минеральное масло | 5 |

В Швейцарии со времени мировой войны изготовляют желатинированные хлоратные взрывчатые вещества. В отношении безопасности в обращении эти взрывчатые вещества имеют некоторое преимущество по сравнению с порошкообразными смесями, вследствие чего они все более и более входят в употребление, особенно при строительстве штолен.

Приводим состав одного из этих ВВ (в процентах):

| | |
|---|---|
| Хлорат натрия | 70 |
| Динитротолуол (жидкий) | 23,5 |
| Коллодионный хлопок | 1,5 |
| Нитроглицерин | 5 |

Главным преимуществом желатинированных составов Штетбахер считает их пластичность. Однако ее можно создать также путем введения желатинированных жидких нитропроизводных толуола или ксилола, что более удобно и позволяет получать составы с пониженной чувствительностью.

В качестве примера здесь можно привести смесь следующего состава (в процентах):

| | |
|---|---|
| $KClO_3$ | 65—70 |
| Нитротолуол | 12—13 |
| Динитротолуол | 6 |
| Нитронафталин | 6—7 |
| Древесная мука | 5—6 |
| Коллодионный хлопок | 0,5—2,5 |

В республиканской Испании (1936—1938 гг.) для снаряжения ручных гранат и мин в большом количестве применялась смесь, состоявшая из 80% хлората калия, 15% нитронафталина и 5% смолы.

В Италии в настоящее время [4] производятся шеддит OS «Экстра» и шеддит-желатин D.

Шеддит OS состоит из 90% хлората калия и 10% парафина и вазелина. Предельная плотность его 1,35. Для детонации требуется капсюль-детонатор № 8—9. В бомбе Трауцля он дает расширение 265 *см*³. Скорость детонации его 3700 *м/сек.*

Шеддит D состоит из смеси хлората калия с нитропроизводными толуола.

В дореволюционной России, кроме шеддитов, долгое время производилось взрывчатое вещество типа Шпренгеля, так называемый белый горный порох Виннера, состоявший из 80% хлората калия и 20% нитробензола.

Шпитальский[6], занимавшийся разработкой хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ во время войны 1914—1918 гг., предложил составы, близкие к французским шеддитам О № 6—8. Состав их следующий (в процентах):

а) Калий альметрит № 55

| | |
|---|---|
| хлорат калия | 88 |
| углеводород, состоящий из 5% вазелина, 30% парафина и 65% канифоли | 12 |

б) Натрий альметрит № 19

| | |
|---|---|
| хлорат натрия | 90 |
| углеводород, состоящий из тех же веществ | 10 |

Первый состав имел бризантность по Гессу 10,2 *мм* (при плотности 1,15), второй — 12,0 *мм* (при плотности 1,24).

Рудаковский предложил следующие хлоратные составы (табл. 16):

Таблица 16

**Состав и свойства хлоратных взрывчатых веществ, предложенных Рудаковским**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Хлорат калия | 68 | 73 | 83 | 83—86 | 76 | 79—81 | |
| Динитробензол | 25—27 | — | — | — | — | — | Аммонит 80/20 (с тротилом) |
| Динитротолуол | — | 20—22 | — | — | 17—19 | — | |
| Динитронафталин | — | — | 10—12 | — | — | — | |
| Мононитронафталин | — | — | — | 7—9 | — | 14 | |
| Парафин | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | — | |
| Машинное масло | — | — | — | — | — | 5 | |
| Древесная мука | 2—0 | 2—0 | 2—0 | 2—0 | 2—0 | 2—0 | |
| Бризантность по Гессу, *мм* | 15 | 16 | 12 | 12,5 | 11,8 | 13,1 | 12,8 |
| Расширение в бомбе Трауцля, *см*³ | 290 | 284 | 223 | 230 | 270 | 286 | 440 |
| Чувствительность ■ удару при весе падающего груза в 2 *кг* с высоты 25 *см*, % | 28—40 | 20—32 | 28—36 | 20—36 | 24—32 | 20—32 | 2 |
| Передача детонации—впритык (число патронов) | >5 | >10 | >6 | >5 | 1 | 1 | — |



## Перхлоратные взрывчатые вещества

Несмотря на ограниченность распространения, количество применявшихся составов перхлоратных взрывчатых веществ сравнительно разнообразно.

Первые взрывчатые смеси с перхлоратом калия были изготовлены ■ 1904 г. в Германии и назывались «пермонит I» или «гештейнпермонит», «пермонит А» и «пермонит II» или «веттерпермонит».

Гештейнпермонит состоял из 32,5% перхлората калия, 32,5% нитрата аммония, 7% нитрата натрия, 20% тринитротолуола, древесной и растительной муки и мелана (смесь из 1 ч. клея и 7 ч. глицерина).

Пермонит А состоял из перхлората калия, аммиачной селитры, тринитротолуола, древесной муки и желатинированного нитроглицерина[6].

Оба эти взрывчатые вещества применялись, главным образом, в калийной промышленности и в каменоломнях.

Веттерпермонит состоял из перхлората калия, нитрата аммония, поваренной соли, тринитротолуола, древесной и растительной муки и мелана. Это ВВ предназначалось для каменноугольных шахт. В измененном составе — 24,5% перхлората калия, 29,5% аммиачной селитры, 25% поваренной соли, 7% тринитротолуола, 3% древесной муки, 4% растительной муки, 6% нитроглицерина и 1% мелана — оно экспортировалось ■ Бельгию и применялось там как антигризутное взрывчатое вещество.

Один из пермонитов, употреблявшийся в Англии вплоть до 1913 г., имел следующий состав: 31—34% перхлората калия, 3—4% нитроглицерина, 0,1—0,5% коллодионного хлопка, 39—43% аммиачной селитры, 11—13% тринитротолуола, 5—9% крахмала, 1,5% древесной муки.

В Германии наряду с пермонитом наиболее употребительными взрывчатыми веществами с перхлоратом калия были алькальзиты, из которых состав А являлся более, ■ состав I менее мощным, чем пермонит I.

Состав алькальзита (в процентах):

| | А | I |
|---|---|---|
| Перхлорат калия | 55 | 28 |
| Нитрат аммония | 9 | 25 |
| Нитрат натрия | — | 30 |
| Тринитротолуол твердый | 31 | — |
| Тринитротолуол жидкий | 5 | — |
| Нитронафталин | — | 11,5 |
| Картофельная мука | — | 2,5 |
| Смола | — | 2,5 |
| Парафиновое масло | — | 0,5 |

В Германии употреблялись также следующие ВВ:

**п е р с а л и т**, состоявший из перхлората калия, аммиачной селитры, тринитротолуола, соответствующего количества динитротолуола и древесной муки;

веттер-персалит, состоявший из перхлората калия, ароматических нитросоединений, нитроглицерина, растительной муки, натриевой селитры и других солей.

Во время войны 1914—1918 гг. взрывчатые вещества с перхлоратом калия производились в большом количестве, главным образом, в Германии.

Вследствие недостатка высококачественных нитросоединений (ди- и тринитротолуола) последние в перхлоратных ВВ были заменены полностью или частично нитросоединениями нафталина и бензола, изомерами динитротолуола и другими менее ценными и менее дефицитными веществами.

Производилось значительное количество смеси состава: 56% перхлората калия, 32% динитробензола, 12% динитронафталина. Смесь эта шла на снаряжение метательных мин.

Для горнорудной промышленности изготовлялись взрывчатые вещества с меньшим содержанием нитросоединений состава:

| | Перхлоратиты | | Перкорониты | | Персалиты | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Перхлорат калия | 35 | 34 | 77 | 68 | 35 | 34 |
| Аммиачная селитра | 42 | 48 | — | 10 | 43 | 48 |
| Метадинитротолуол | 10 | 10 | 10 | — | 8 | 10 |
| Динитротолуол | — | — | — | 16 | — | — |
| Тринитронафталин | 4 | — | — | — | [illegible] | — |
| Древесная мука | 5 | 6 | 3 | 1 | 4 | 6 |
| Древесный уголь | — | 2 | 1 | — | — | 2 |
| Парафин | — | — | 5 | — | — | — |
| Нафталин | — | — | — | 1 | — | — |
| Нитроглицерин | 4 | — | 4 | 4 | 2 | — |
| Кислородный баланс | +1,7%; | +1,7% | +0,9%; | +11,1% | —0,3%; | +1,7% |
| Расширение в бомбе Трауцля, $см^3$ | 340 | 325 | 285 | 265 | 330 | 325 |

Наконец, в качестве заряда для ручных гранат употреблялось непосредственно воспламеняемое взрывчатое вещество под названием мишпульвер (Mischpulver) состава: 12% перхлората калия, 5% алюминиевого порошка, 83% черного пороха.

Наибольшее количество перхлората калия шло в качестве добавки к аммониту для замены нитроглицерина в донарите.

По исследованиям Каста, 10% перхлората калия почти в такой же степени увеличивают детонационную способность аммонита, как и 4% нитроглицерина. Такое аммиачноселитренное взрывчатое вещество было известно под названием «пертита» и имело состав: 72% аммиачной селитры, 10% перхлората калия, 15% ди- и тринитротолуола, 3% древесной муки.

Это взрывчатое вещество легко детонировало (капсюль-детонатор № 3), а расширение в бомбе Трауцля составляло 370 $см^3$; плотность его около 1,20. В Германии пертит применялся в больших количествах для снаряжения снарядов траншейной артиллерии, ружейных и ручных гранат, а также для подрывных целей.



Некоторое время после войны в Германии изготовлялись мощные перхлоратные взрывчатые вещества, для которых применялось большое количество ди- и тринитротолуола из военных запасов.

Приводим состав типичных представителей мощных перхлоратных ВВ, выпускавшихся Динамитным акционерным обществом (в процентах):

| | Перкоронит А | Перкоронит В |
|---|---|---|
| Перхлорат калия и аммиачная селитра | 66 | 69 |
| Ди- и тринитротолуол и древесная мука | 30 | 31 |
| Нитроглицерин | 4 | — |
| Кислородный баланс | +2,2 | +1,8 |

После проведенной в 1923 г. стандартизации в Германии оставлено только три состава с перхлоратом калия под общим названием «перхлоратиты». Процентный состав их приводится ниже.

### Перхлоратит 1

60—72% перхлората калия, причем до 10% от общего количества взрывчатого вещества может быть заменено аммиачной или калиевой селитрой;

1—5% растительной муки;

20—30% нитропроизводных толуола и (или) нафталина и (или) дифениламина;

3—6% нитроглицерина (нежелатинированного).

### Перхлоратит 2

62—75% перхлората калия с заменой до 10% аммиачной и (или) калиевой селитрой;

1—8% растительной муки и (или) твердых углеводородов;

20—30% нитропроизводных толуола и (или) нафталина и (или) дифениламина с заменой до 4% общего количества взрывчатого вещества нитроклетчаткой.

### Перхлоратит 3

30—40% перхлората калия или аммония;

35—45% аммиачной селитры, которая в случае применения перхлората аммония должна быть заменена эквивалентным ему количеством калийной селитры;

15—20% нитропроизводных толуола и (или) нафталина и (или) дифениламина с заменой до 4% нитроклетчаткой;

3—8% растительной муки и (или) твердых углеводородов.

После исчерпывания запасов перхлората калия, который выщелачивался из составов для метательных мин, оставшихся в колоссальных количествах после войны, производство перхлоратных взрывчатых веществ прекратилось.

В табл. 17 приводим взрывчатые смеси на основе перхлората калия, изучавшиеся Рудаковским[7].

Таблица 17

**Состав ■ взрывчатые свойства смесей с перхлоратом калия**

| Состав смесей | Бризантность по Гессу в *мм*, при плотностях | | | Расширение в бомбе Трауцля *см*$^3$ | Чувствительность к удару ■ % (высота 50 *см*, вес груза 2 *кг*) |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1,0 | 1,12 | 1,2 | | |
| 34% перхлората калия<br>48% аммиачной селитры<br>10% тринитротолуола<br>6% древесной муки<br>2% угля | 10,8 | 11,4 | 10,6 | 310 | 52 |
| 35% перхлората калия<br>45% аммиачной селитры<br>17% тринитроксилола<br>3% парафина | 11,6 | 12,7 | 12,2 | 383 | 88 |
| 35% перхлората калия<br>45% аммиачной селитры<br>17% динитробензола<br>3% парафина | 12,7 | 12,2 | 12,0 | 378 | 80 |
| 35% перхлората калия<br>45% аммиачной селитры<br>17% динитронафталина<br>3% парафина | 11,2 | 10,1 | — | 369 | 36 |

Пониженная бризантность этих взрывчатых веществ по сравнению, например, с перкоронитами при одинаковом составе, повидимому, объясняется недостаточной степенью измельчения и смешения.

По Науму, взрывчатые вещества с перхлоратом аммония перед войной 1914—1918 гг. употреблялись лишь во Франции и Бельгии и то ■ небольшом количестве.

Из применявшихся составов этого типа в первую очередь следует указать на ионкиты[8], изготовлявшиеся в Бельгии. Состав их следующий:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Перхлорат аммония | 20 | 15 | 25 |
| Нитрат аммония | 27 | 17,5 | 30 |
| Нитрат натрия | 27 | 30 | 15 |
| Нитрат бария | 6 | 10 | — |
| Тринитротолуол | 20 | 22,5 | 10 |
| Хлористый натрий | — | 5 | 20 |

По Касту, расширение в бомбе Трауцля для ионкита I равно 285 *см*, ■ для ионкита II — 245 *см*.

Бельгийские ионкиты применялись до войны и в Германии.



Ионкиты испытывались французской комиссией по взрывчатым веществам и были рекомендованы к применению. Они изготовлялись во Франции вплоть до последнего времени под названием взрывчатых веществ типа О № 9, 10 и 11, причем ВВ О № 9 соответствовало по составу типу II, а ВВ О № 10 и 11 имели следующий состав (в процентах):

| | О № 10 | О № 11 |
|---|---|---|
| Перхлорат аммония | 18 | 18 |
| Нитрат натрия | 58 | 58 |
| Хлористый натрий | 4 | 4 |
| Тринитротолуол | 20 | 10 |
| Тринитронафталин | — | 10 |

Во Франции некоторые сорта шеддитов готовились также с перхлоратом аммония[9] и имели следующий состав (в процентах):

| | I | II |
|---|---|---|
| Перхлорат аммония | 82 | 50 |
| Нитрат натрия | — | 30 |
| Динитротолуол | 13 | 15 |
| Касторовое масло | 5 | 5 |

Эти взрывчатые вещества довольно детально изучались в 1906—1907 гг. французской комиссией по взрывчатым веществам.

Изучение их дало возможность сделать следующие выводы: безопасность производства и хранения этих взрывчатых веществ почти такая же, как и шеддитов. Себестоимость их невысока. Применение их представляет значительные неудобства, так как они при взрыве выделяют соляную кислоту (тип I дает 156 *л/кг*, ■ тип II—16 *л/кг*) и легче спекаются, чем шеддиты, вследствие чего детонируют неполностью.

Перед употреблением необходимо тщательно разминать патроны рукой, что, однако, для шеддита типа II недостаточно.

По своей силе шеддит типа I близок к гремучему студню ($f=9576$); сила шеддита типа II значительно ниже ($f=6975$). Скорость детонации достигает соответственно 4020 и 3361 *м/сек* при оптимальной плотности, равной 1,04. С увеличением плотности скорость детонации быстро уменьшается. Предельные плотности равны 1,33 и 1,38, что несколько ниже, чем для шеддитов с хлоратами. Плотность быстро увеличивается при обычных условиях хранения вследствие усадки и спекания.

Чувствительность шеддитов к капсюлю значительно уменьшается при плотностях, близких к предельным, что вызывает опасность образования неполных взрывов.

Слеживание и спекание указанных составов можно значительно уменьшить введением парафина вместо касторового масла. Такое

взрывчатое вещество (тип P) готовилось во Франции и имело следующий состав: 61,5% перхлората аммония, 30% нитрата натрия и 8,5% парафина.

В Швеции Наукгоф[10] предложил пластическую смесь под названием «терринт», состава: 43% перхлората аммония, 28% нитрата аммония, 27,8% жидкой смеси три- и динитротолуола, 1,2% коллодионного хлопка.

По Касту, плотность этой смеси 1,67, расширение в бомбе Трауцля 340 *см*³, скорость детонации 4700 *м/сек*.

Вследствие своей пластичности и большой плотности, это взрывчатое вещество дает на открытом воздухе частые отказы. Поэтому к таким взрывчатым веществам прибавляют немного нитроглицерина.

Если при промышленном применении (в закрытых разработках) взрывчатых веществ с перхлоратом аммония приходится считаться с возможностью выделения соляной кислоты, связывание которой путем введения щелочных нитратов приводит к снижению взрывного эффекта, то при применении их в военных объектах это обстоятельство не имеет никакого значения. Отсутствие же твердого остатка делает эти взрывчатые вещества более приемлемыми для военного применения. Действительно, составы с перхлоратом аммония во время войны 1914—1918 гг. применялись в более значительных количествах, чем с перхлоратом калия и хлоратами.

Во время войны взрывчатые вещества с перхлоратом аммония употреблялись в большом количестве во Франции, Англии и Италии для снаряжения огнеприпасов ближнего боя.

Во Франции и Италии, кроме взрывчатого вещества P, для этой цели производились следующие составы:

| | Перхлорат аммония в % | Парафин в % | Скорость детонации *м/сек* |
|---|---|---|---|
| 90/10 . . . . . . | 90 | 10 | 3400 |
| 86/14 . . . . . | 86 | 14 | 3700 |
| E . . . . . . . | 92 | 8 | 3200 |

Эти взрывчатые вещества имеют меньшую слеживаемость сравнительно с ранее применявшимися составами с касторовым маслом вследствие содержания парафина.

Из этих смесей состав 90/10 рассчитан на полноту сгорания и дает значительное фугасное действие (470 *см*³). Он так же чувствителен к удару как и шеддит, и небезопасен при выстреле.

Бризантность смесей 86/14 и P очень высока и равна соответственно 20 и 18 *мм*, т. е. такая же, как у наиболее мощных представителей немецких хлоратитов и перхлоратитов. Отсюда следует, что введение нитрата натрия вызывает весьма незначительное понижение бризантности аммонперхлоратитов — значительно меньшее, чем это следовало бы ожидать, исходя из термохимических данных.

Чувствительность смесей возрастает в следующей последовательности: P, 86/14, 90/10 и E.

Для применения их в подрывном деле необходимо применять капсюль-детонатор № 8, а еще лучше — заряд другого ВВ во избежание неполной детонации.

Эти смеси по своему составу близки к так называемым альматритам, предложенным у нас во время войны Шпитальским; лучшие из них содержат 89—91% перхлората аммония и 11—9% горючего вещества (8% вазелина, 27% парафина и 65% канифоли). По пробе Гесса бризантность их 14—16 *мм*.

Большой мощностью и меньшей чувствительностью к механическим воздействиям обладала смесь, употреблявшаяся для тех же целей, состава: 74,5% перхлората аммония, 17% парафина и 8,5% порошкообразного алюминия.

С большим успехом для военных целей в Англии применяли смесь под названием «бластин» следующего состава: 60% перхлората аммония, 22% нитрата натрия, 11% тринитротолуола и 7% парафина.

Наконец, к французским аммонперхлоратитам относятся каипиниты[11], представляющие собой взрывчатые вещества O № 12 и 13, состава (в процентах):

| | O № 12 | O № 13 |
|---|---|---|
| Перхлорат аммония . . . . . | 38 | 41 |
| Нитрат натрия . . . . . | 28 | 31 |
| Тринитротолуол . . . . . . . . | 34 | — |
| Тринитронафталин . . . . . . . . | — | 28 |

Судя по составу, эти взрывчатые вещества должны обладать большой бризантностью наряду с малой склонностью к слеживанию.

В Швейцарии[12] отдают предпочтение перхлорату аммония по сравнению с перхлоратом калия и аналогично шеддитам получают этот сорт взрывчатых веществ с применением касторового масла.

В настоящее время взрывчатые вещества с перхлоратом аммония употребляются для снаряжения снарядов в виде пластичного, трудиодетонирующего перамона (88—90% перхлората аммония и 10—12% парафина).

Правда, эти смеси больше подходят для фугасного действия в минах, чем для бризантного действия в снарядах. Однако их производство удобно и возможно в любом месте, благодаря чему в будущем они будут играть некоторую роль в качестве материалов военного значения, несмотря на то, что они и не вполне безопасны в отношении обстрела (см. Штетбахер, «Пороха и взрывчатые вещества», стр. 456).

В Германии во время войны были взяты патенты на плавленые взрывчатые вещества с перхлоратом аммония[13] по образцу амми-

ачноселитренных взрывчатых веществ. В качестве примера приводим следующие два типа их (состав в процентах):

| | III Температура плавления 60° | IV Температура плавления 85° |
|---|---|---|
| Перхлорат аммония . . . . | 44,6 | 38,5 |
| Аммиачная селитра . . . | — | 38,5 |
| Натровая селитра . . . . . | 32,2 | — |
| Ацетамид . . . . . . . . . | 23,2 | — |
| Муравьинокислый натрий . | — | 23,0 |

Плавленые взрывчатые вещества не применяются, так как приготовление их опасно.

ГЛАВА VI

# ВЗРЫВЧАТЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРАТНЫХ И ПЕРХЛОРАТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

## Взрывчатые свойства хлоратных взрывчатых веществ

Чувствительность к удару и трению. Хлоратные взрывчатые вещества обладают повышенной чувствительностью к механическим воздействиям. Чувствительность смесей, содержащих хлораты, в сильнейшей степени зависит от входящих в них горючих компонентов; так, с легко окисляющимися и твердыми горючими веществами (фосфор, фосфиды, гипофосфиты, сера, сульфиды, гипосульфиты, уголь и т. п.) они дают весьма чувствительные и весьма опасные в обращении смеси, взрывающиеся от легкого толчка или очень слабого трения*. В противоположность этому смеси с химически стойкими и пластическими веществами (парафин и др.) имеют сравнительно малую чувствительность.

Таблица 18

**Чувствительность взрывчатых веществ к удару**

| Взрывчатое вещество | Высота падения 2-*кг* груза в *см* |
|---|---|
| Гурдинамит . . . | 7 |
| Гремучий студень . | 12 |
| Желатиндинамит . . | 17 |
| Шеддит тип 60 . . . | 32 |
| Пикриновая кислота | 35—95 |
| Шеддит тип 41 . . . | 36 |
| Черный порох . . . | 70 |
| Донарит . . . . . . | 110 |
| Аммонкарбонит . . | 110 |

Чувствительность хлоратных взрывчатых веществ сравнительно

* По наблюдениям автора, смесь хлората калия с красным фосфором воспламеняется при очень слабом растирании деревянной палочкой на гладкой стеклянной поверхности.



с чувствительностью других взрывчатых веществ приведена в табл. 18.

Как видно из таблицы, хлоратные взрывчатые вещества в отношении чувствительности к удару занимают среднее место между динамитами и аммонитами, ближе подходя к последним, причем чувствительность составов без нитропроизводных несколько выше, чем чувствительность пикриновой кислоты.

Выше указывалось, что для понижения чувствительности хлоратных взрывчатых веществ обычно вводят инертные вещества, предпочтительно обладающие большой пластичностью или вязкостью. К числу их могут быть отнесены: парафин, вазелин, машинное и касторовое масло.

Введение инертных добавок (флегматизаторов) в хлоратные смеси, содержащие нитросоединения, снижает их чувствительность. Это снижение чувствительности непропорционально количеству вводимых добавок, так как флегматизатор сам является горючим веществом и участвует в реакции взрывчатого разложения. Обычно оптимальное содержание флегматизатора в смесях равно 3—5%. Дальнейшее повышение содержание флегматизатора влечет за собой ухудшение, без заметного снижения чувствительности, взрывчатых свойств ВВ (увеличение слеживаемости, уменьшение детонационной способности и бризантности).

Опыты, проведенные французской комиссией взрывчатых веществ, указывают, что если сильный удар и вызывает взрыв хлоратных смесей, то взрыв этот носит лишь местный характер.

Наличие прочной упаковки (деревянный ящик) в значительной степени снижает чувствительность хлоратных взрывчатых веществ к удару; так, например, бросание железного шара весом 50 *кг* с высоты 10 *м* на ящик с 25 *кг* шеддита взрыва не вызывает[14]. То же самое наблюдалось при бросании 120-*кг* ящика с шеддитом с высоты 15 *м*, при этом ящики разбивались[15].

Вследствие наличия на кристаллах хлоратов острых граней и углов чувствительность хлоратных взрывчатых веществ при трении и скользящем ударе между твердыми предметами относительно велика. По Касту, в этом отношении они почти не отличаются от динамитов и даже чувствительнее, чем последние. Они воспламеняются при обыкновенной температуре от трения между деревянными поверхностями. В противоположность этому при растирании хлоратитов в деревянной ступке автору не удалось вызвать воспламенения даже при температуре 60—75°.

При повышенных температурах (50—60°) хлоратные взрывчатые вещества детонируют от удара деревянным молотком по железу.

При растирании в фарфоровой ступке хлоратные взрывчатые вещества дают вспышку или взрыв, которые, как правило, не распространяются на всю массу взрывчатого вещества. При этом в составах, не содержащих нитросоединения, явление взрыва выражается значительно слабее, вызывая только потрескивание, в то время как, согласно испытаниям Бергмана и Ленца, желатиндинамит в этих условиях детонирует.

Чувствительность хлоратных взрывчатых веществ при трении их между железными или стальными предметами ниже, чем в фарфоровой или стеклянной ступке. Повышение чувствительности в этом случае, повидимому, объясняется явлениями электризации, сопровождающими трение между диэлектриками.

По Шпитальскому, при растирании хлоратного взрывчатого вещества состава: 92% хлората калия, 5,2% канифоли, 2% парафина и 0,8% вазелина, между стальными напильниками, в железной ступке и т. д. не удается вызвать никакой реакции даже при самых больших усилиях.

Даже составы с нитросоединениями — шеддиты, как показывают опыты, не дают взрыва при трении между металлическими предметами [16].

Так, слой шеддита толщиной 6 *мм*, находившийся между двумя ржавыми листами, растирался движением верхнего листа с дополнительной нагрузкой в 600 *кг* в течение 5 мин.; взрывчатое вещество растиралось в тонкий слой, и взрыва не происходило.

По данным французской комиссии по взрывчатым веществам, попадание ружейной пули если и вызывает взрыв, то последний носит лишь местный характер [17].

С другой стороны, установлено, что обстрел патронированного шеддита типа 60 bis не вызывает взрыва, в то время как обстрел больших количеств непатронированного взрывчатого вещества вызывает детонацию [18]. Динамит же детонирует с первого же попадания.

Наконец, обстрел из швейцарского военного ружья с расстояния 6 шагов показал, что шеддит, находящийся в пакетах, картонных и жестяных коробках и в деревянных ящиках, от попадания пули не взрывается ни при нормальной температуре, ни при температуре 70°. При наличии прочной оболочки (сталь 3 *мм*) при двенадцати выстрелах в шести случаях произошло воспламенение шеддита и в одном случае частичный взрыв [19].

На основании многочисленных опытов французская комиссия по взрывчатым веществам пришла к выводу, что чувствительность шеддитов к удару и трению значительно ниже, чем динамитов [20].

Химическая стойкость хлоратных ВВ. В соответствии с высокой температурой разложения хлоратов хлоратные взрывчатые вещества имеют высокую химическую стойкость и малую чувствительность к тепловым воздействиям.

Будучи изготовленными из доброкачественных материалов, они выдерживают все существующие пробы на стойкость. По данным французской комиссии по взрывчатым веществам, нагревание до 80° не действует заметно на шеддиты. Даже при кислотности нитросоединений 0,6% хлоратит выдерживает железнодорожную пробу и пробу Гесса.

При нагревании шеддитов в течение 9 час. при температуре 106° потеря в весе выражается в 0,7%, а после 153 час. при температуре 120—130° — в 9,1%. Потеря в весе происходит, главным образом, за счет возгонки нитросоединений, при этом чувствительность к механическим воздействиям не увеличивается, но взрывное действие уменьшается. 25 *кг* шеддита, нагревавшиеся при 100° в течение недели, впоследствии выдержали все испытания на чувствительность к удару и трению так же, как и до нагревания.



Обычно хлоратиты часами выдерживают температуру 200°, не давая вспышки.

Температура вспышки хлоратных взрывчатых веществ выше, чем динамитов, и лежит в пределах 250—300° (в зависимости от состава).

В отношении постоянства при хранении хлоратные взрывчатые вещества, если при изготовлении их были применены исходные вещества, удовлетворяющие техническим условиям, превосходят нитроглицериновые. Разложение их исключено и при многолетнем хранении. Так, при хранении шеддита типа 41 и 60 в порошкообразном состоянии в течение 8 мес. они не показали никакого изменения; верхняя часть взрывчатых веществ имела более темную окраску, и в отдельных местах образовались маленькие белые иглы нитронафталина. При нормальном хранении патронов бумажная оболочка становится жирной, взрывчатое же вещество не показывало признаков разложения. Также не наблюдалось никакого разложения, за исключением некоторого изменения окраски и уплотнения, и при более длительном времени хранения этих взрывчатых веществ: в патронированном парафинированном состоянии в течение трех лет, а в порошкообразном — в течение двух лет.

Шеддиты мало также изменяются и от действия холода. Они не замерзают, однако чувствительность их немного уменьшается.

По отношению к воде хлоратные взрывчатые вещества сравнительно устойчивы.

Чувствительность хлоратных взрывчатых веществ к пламени значительно меньше, чем чувствительность черного пороха. Так, от искры и пламени бикфордова шнура они не воспламеняются. Их также нельзя зажечь посредством черного пороха. Загораются они от пламени спички, газовой горелки и других источников более или менее продолжительного пламени.

По данным французской комиссии взрывчатых веществ, распространение пламени в патронах с шеддитом, расположенных последовательно друг за другом или в ящиках, происходит настолько медленно, что горение можно приостановить при помощи воды.

Скорость горения шеддитов без уплотнения в жолобе из черной жести диаметром 18 *мм* и толщиной стенок 1 *мм* составляет около 1 *мм/сек*. Отбросы и пыль горят значительно быстрее.

Согласно опытам Морина [21] шеддит типа 41 воспламеняется очень трудно и часто гаснет, даже если он хорошо высушен и дней десять полежит в тонком слое на воздухе и на свету. Шеддит типа 60 обычно сгорает со скоростью 1,5 *мм/сек*, но хранение в тонком слое при переменном увлажнении и высушивании увеличивает скорость горения до 22 *мм/сек*. Скорость горения сметок достигает уже 47 *мм/сек*.

Увеличение скорости горения в двух последних случаях можно объяснить большей гомогенностью смесей.

Скорость горения хлоратных взрывчатых веществ в сильной степени зависит от состава смеси. Так, смесь из 74,6% $KClO_3$, 5,5% нитронафталина, 5% касторового масла и 14,9% крахмала сгорает со скоростью 117 *мм/сек*, а смесь из 80% $KClO_3$, 12% нитронафталина и 8% касторового масла сгорает со скоростью 2,5—5 *мм/сек*.

По данным автора, скорость горения хлоратита 3 с 3% древесной муки в патронах (при плотности 1,5) составляет около 2 *мм/сек*.

При сжигании в больших количествах и особенно при наличии оболочки скорость горения хлоратных взрывчатых веществ значительно увеличивается. Для определения характера горения и возможности перехода его в детонацию взрывчатое вещество сжигают на костре.

В опытах Бергмана и Ленце[22] 25 *кг* шеддита, упакованные в деревянный ящик, энергично сгорают с большим пламенем. Вследствие энергичного горения из ящиков при слабых вспышках всегда выбрасывается несколько патронов, которые отбрасываются на несколько метров. Продолжительность горения $1^1/_2$—2 мин.

Этими же исследователями было проведено сжигание 50 *кг* (в деревянном ящике, обитом двухмиллиметровым железом) и 100 *кг* (в четырех деревянных ящиках) шеддита, которое также не привело к взрыву.

Те же результаты получились при сжигании шеддита в более прочной оболочке. Так, 30 *кг* шеддита, находившиеся в стальном ящике, перевязанном проволокой, сгорали на костре без взрыва.

Даже в количестве 500 *кг* хлоратные взрывчатые вещества сгорают без взрыва в течение $2^1/_2$ мин.

К этой же категории опытов следует отнести воспроизведенный пожар деревянного здания, в котором находилось 25 *кг* продукта при 90°, 25 *кг* в закрытом котле, 50 *кг* в двух открытых котлах и 50 *кг* было рассыпано. Здание сгорело с большим пламенем в течение 30 мин.[23].

При более сильном термическом воздействии — бросание на раскаленную докрасна железную чашку, воспламенение термитом, бросание патронов на раскаленную плиту, бросание ящиков с шеддитом в расплавленный карбид кальция — также не удалось вызвать взрыва.

Большую опасность в отношении взрыва представляет самовоспламенение хлоратитов, когда не исключена возможность значительного химического изменения смеси с образованием высокочувствительных веществ (окислы хлора, хлорат аммония), способных под влиянием термического воздействия легко давать взрыв. Действительно, такие взрывы в практике работы с хлоратными взрывчатыми веществами имели место.



В прочной оболочке (в железной или стальной трубе, в артиллерийском снаряде) хлоратные взрывчатые вещества от действия пламени или нагрева могут взорваться.

Хлоратные взрывчатые вещества воспламеняются при действии концентрированной серной кислоты, и в дальнейшем горение протекает таким же образом, как было указано выше.

Особенностью хлоратных взрывчатых веществ является наличие в продуктах взрыва их большого количества твердых веществ (около 50% хлористого калия), вызывающих уменьшение объема газообразных продуктов взрыва. Снижение же объема газообразных продуктов взрыва ($V_0$) влечет за собой снижение удельной энергии ($f = \frac{V_0 T}{273}$) и работоспособности (фугасного действия) этих взрывчатых веществ.

Снижение взрывного действия хлоратных взрывчатых веществ в некоторой степени компенсируется большим тепловым эффектом взрыва их и, следовательно, более высокой температурой взрыва.

Сравнение хлоратных и аммиачноселитренных взрывчатых веществ показывает, что по количеству газообразных продуктов взрыва расширение в бомбе Трауцля в случае хлоратных взрывчатых веществ должно бы быть в два раза ниже, чем аммонитов. В действительности же температура взрыва хлоратитов в 1,7 раза, а плотность (практическая) в 1,4 раза выше, чем аммонитов, т. е. по плотности и температуре взрыва хлоратные взрывчатые вещества примерно в два раза превосходят аммониты. Последнее обстоятельство, если не полностью компенсирует потерю работоспособности, то все же расширение в бомбе Трауцля хлоратных взрывчатых веществ достигает примерно 75% работоспособности аммонитов и составляет 180—290 $см^3$.

Наличие твердых продуктов разложения снижает также и энергию взрывной волны хлоратных взрывчатых веществ, что затрудняет прохождение взрывной волны по заряду взрывчатого вещества, особенно в составах с пониженной чувствительностью (в отсутствии нитропроизводных). Вследствие этого применение простейших хлоратных взрывчатых веществ в заряде удлиненной формы требует хорошей забойки или других мероприятий для обеспечения полной детонации всего заряда.

Этим же объясняется плохая передача детонации от патрона к патрону, лежащих один за другим на открытом воздухе; например, при хлоратите 3 с содержанием керосина более 7% детонация не передается даже при отсутствии между патронами промежутка (при содержании 3—5% керосина передача детонации между двумя патронами происходит на расстояние 1 *см*).

В хлоратных составах, содержащих нитросоединения и, следовательно, являющихся более чувствительными в отношении механического импульса и взрывная волна которых имеет большую энергию, передача детонации вполне удовлетворительная и не уступает аммонитам. Например, для хорошо изготовленного шеддита

марки О № 5 детонация передается на расстояние 3—4 *см* (при диаметре патрона 25 *мм*).

Скорость детонации хлоратных взрывчатых веществ несколько ниже, чем аммиачноселитренных взрывчатых веществ, большая скорость детонации ~~которых~~ обусловливается бо́льшей скоростью распада самой аммиачной селитры и отсутствием твердых веществ ■ продуктах взрыва.

Скорость детонации наиболее мощных хлоратных взрывчатых веществ (например, хлоратита 1) может достигать 5000 *м/сек*, что только на 100 *м/сек* ниже скорости детонации наиболее мощных аммонитов; скорость детонации шеддитов равна примерно 3000 *м/сек*, ■ в составах без нитропроизводных она снижается до 2000—2500 *м/сек*.

Бризантность хлоратных взрывчатых веществ превышает бризантность аммонитов и наиболее мощные сорта хлоратитов по бризантности приближаются к динамитам. Вследствие высокой бризантности и быстрого снижения давления мощные типы хлоратных взрывчатых веществ выгодно применять в открытых зарядах для разрушения прочных объектов (железных и железобетонных перекрытий, металлического оборудования и др.).

По данным французской комиссии по взрывчатым веществам, мощность шеддитов О № 2 и 3, т. е. наиболее мощных типов этих взрывчатых веществ, эквивалентна мощности динамита № 1.

Как правило, исключая простейшие составы, дробление взрываемой породы при применении хлоратных взрывчатых веществ больше, чем при пользовании аммонитами, а радиус действия взрыва меньше.

Только некоторые сорта простейших составов хлоратных взрывчатых веществ имеют слабо выраженные бризантные свойства и в этом отношении могут быть отнесены к порохообразным взрывчатым веществам.

Вследствие большого удельного веса хлоратов хлоратные взрывчатые вещества имеют более высокую плотность, чем аммониты (близкие по составу и при одинаковой степени уплотнения). Высокая плотность хлоратных взрывчатых веществ является их положительным качеством, так как она увеличивает плотность энергии (энергия в единице объема) и в конечном счете повышает фугасное и бризантное действие взрывчатого вещества. Кроме того, с увеличением плотности происходит увеличение скорости детонации.

С другой стороны, известно, что с увеличением плотности чувствительность всех взрывчатых веществ к капсюлю-детонатору падает, ■ при недостаточно сильном начальном импульсе понижается и взрывной эффект вследствие уменьшения скорости детонации. Это понижение чувствительности легче достигается ■ случае взрывчатых смесей, которые вообще детонируют труднее.

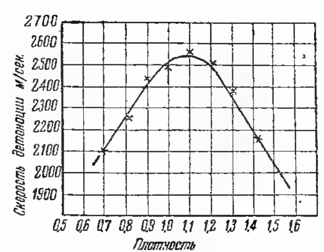
На фиг. 8 приведена зависимость скорости детонации от плотности для шеддита следующего состава: 80% хлората калия, 13% нитронафталина, 2% динитротолуола и 5% касторового масла.



Определение скорости детонации производилось ■ цинковых трубках диаметром 20 *мм*.

Обычно при производстве взрывчатых смесей патронируют их с такой плотностью, чтобы они безотказно могли детонировать от обычного капсюля-детонатора № 8 не только ■ свежеприготовленном состоянии, но и после некоторого времени хранения.

Оптимальные плотности хлоратных взрывчатых веществ, при которых происходит безотказный взрыв с максимальной скоростью детонации при инициировании капсюлем-детонатором, определяются их составом и способом обработки (измельчение и смешение) и устанавливаются опытным путем. Вязкие вещества (вазелин, касторовое масло, низкоплавкие смеси различных веществ) снижают оптимальную плотность*. Взрывчатые добавки (нитроглицерин, тринитротолуол и др.), увеличивающие чувствительность этих смесей, повышают оптимальную плотность.




Фиг. 8. Зависимость скорости детонации шеддитов от плотности.

У мощных хлоратных взрывчатых веществ (например, хлоратит 1) бризантность выше, чем у лучших образцов шеддитов, у которых она в свою очередь выше, чем у составов, не содержащих нитропроизводных.

Критическая плотность всегда должна быть выше насыпной плотности, и чем больше эта разница, тем лучше считается взрывчатое вещество.

Для устранения отказов или снижения взрывного действия плотность патронирования хлоратных взрывчатых веществ обычно несколько ниже критической. Ниже приводятся плотности патронирования основных представителей хлоратных взрывчатых веществ:

| | |
|---|---|
| Хлоратит 2 | 1,46 |
| Желатиншеддиты | 1,6 |
| Шеддиты с нитропроизводными | 1,3 |
| Шеддиты без нитропроизводных | около 1 |
| Хлоратит 3 | 1,4—1,5 |

Восприимчивость хлоратных смесей к капсюлю-детонатору в сильной степени зависит от химической природы горючей жидкости. Это видно хотя бы из следующих данных:

Хлорат калия + сероуглерод — очень сильный взрыв
» » + смесь равных частей бензола или сероуглерода — сильный взрыв

* Шпитальский ■ Краузе, Z. Schiess-u. Sprengst. 106 и 120 (1925).

Хлорат калия + насыщенный раствор нафталина и сероуглерода — сильный взрыв

" " + раствор фенола в сероуглероде — очень хороший взрыв

" " + смесь из керосина и сероуглерода — хороший взрыв

" " + насыщенный раствор серы, в ~~керосине~~ или бензоле — плохой взрыв

" " + бензол (без серы) — не взрывает

Отсюда видно, что введение легко окисляющегося и воспламеняющегося сероуглерода в значительной мере улучшает восприимчивость хлоратных смесей к детонации.

Свежеприготовленные хлоратные взрывчатые вещества обладают большой чувствительностью к капсюлю-детонатору. Например, для хлоратита 2 и шеддита типа О № 5 достаточен капсюль № 1, для хлоратита № 3 — капсюль № 4, а для шеддитов типа О № 8 — капсюли № 6—8.

В современных шеддитах, изготовляемых во Франции, хотя и наблюдается некоторая потеря чувствительности в процессе хранения, но все же, по данным комиссии по взрывчатым веществам, они вполне детонируют от капсюля-детонатора № 8.

Штетбахер[24] следующим образом характеризует слеживаемость шеддитов: «В прежнее время шеддиты обладали очень неприятным свойством затвердевать и давать при хранении комья, что на новых образцах больше не наблюдается. Точно так же очень редко наблюдаются случаи повышения чувствительности при раздавливании и ударе в результате «цветения» шеддита тончайшими кристаллическими иглами».

## Взрывчатые свойства перхлоратных взрывчатых веществ

Перхлоратные взрывчатые вещества по своим свойствам делятся на две совершенно различные группы в зависимости от того, содержат ли они аммиачную селитру или нет.

Взрывчатые вещества на основе перхлората калия, не содержащие в составе аммиачной селитры, по своим взрывчатым свойствам близки к хлоратным взрывчатым смесям. Но вследствие меньшей чувствительности эти смеси труднее детонируют и имеют меньшую детонационную способность, чем хлоратные взрывчатые вещества. Это обстоятельство препятствует использованию перхлората калия для составления смесей простейшего типа, так как последние имеют весьма слабое взрывное действие. Так, например, смесь перхлората калия с парафиновым маслом (85 : 15) дает в бомбе Трауцля лишь весьма незначительное расширение (60 *см*³). Наличие же большего количества кислорода делает взрывчатые смеси с перхлоратом калия несколько более мощными по сравнению с хлоратными смесями.

В присутствии аммиачной селитры указанное различие между хлоратными и перхлоратными взрывчатыми смесями будет выражено резче. При этом с увеличением содержания аммиачной селитры уменьшается чувствительность этих взрывчатых веществ и увеличивается фугасное действие. Увеличение скорости детонации и



бризантности в этом случае будет происходить, возможно, только до некоторого определенного содержания аммиачной селитры, при превышении которого взрывчатые свойства будут ухудшаться вследствие уменьшения чувствительности.

По Касту[25], введение до 30% перхлората калия в аммонит сильно сказывается на его чувствительности.

При замене в аммоните 0; 5; 10; 15; 20 и 30% аммиачной селитры перхлоратом калия при полной детонации требуются соответственно капсюли-детонаторы №№ 5; 3; 2; 1; 2 и 2, т. е. наибольшей восприимчивостью обладает смесь с 15% перхлората.

Помимо аммиачной селитры, на взрывчатые свойства составов с перхлоратом калия в сильной степени (значительно большей, чем в случае хлоратных смесей) влияют характер обработки смеси (степень измельчения и смешения) и количество и свойства горючих компонентов.

Критические плотности взрывчатых смесей с перхлоратом калия ниже, чем хлоратных смесей близкого состава; в присутствии аммиачной селитры критические плотности перхлоратных смесей, наоборот, выше, чем хлоратных.

Плотность патронирования зависит от состава смеси и степени обработки. У наиболее мощных составов она достигает примерно 1,6.

Взрывчатые вещества на основе перхлората аммония, подобно смесям с перхлоратом калия, по своим свойствам делятся на две совершенно различные группы в зависимости от содержания или отсутствия в них нитрата калия или натрия.

Вне зависимости от состава чувствительность аммонперхлоратитов выше, чем взрывчатых веществ на основе перхлората калия.

Чувствительность смесей, не содержащих щелочных нитратов, одинакова с чувствительностью хлоратных взрывчатых веществ. Введение нитратов понижает чувствительность аммонперхлоратитов и тем больше, чем больше введено этих солей.

Химическая стойкость этих смесей ниже, чем взрывчатых смесей с перхлоратом калия и особенно с хлоратами. Но она все же несколько выше, чем у аммонитов.

Относительно высокая чувствительность перхлората аммония позволяет получать, подобно хлоратам, взрывчатые смеси с ненитрованными горючими веществами с хорошими взрывчатыми свойствами. Например, указанные выше французские составы с парафином по мощности равны аммонитам. При соответствующем же подборе горючих компонентов и тонком измельчении перхлората аммония мощность (главным образом бризантное действие) этих составов можно увеличить еще более.

В соответствии с указанным взрывчатые смеси с перхлоратом аммония (без щелочных нитратов), применявшиеся в большом количестве во время войны 1914—1918 гг., не содержали нитросоединений, что позволило использовать дополнительные виды недефицитного сырья (парафин, вазелин и др.). При введении в эти смеси нитросоединений мощность их хотя и увеличивается, но относительное увеличение ее (при одной и той же степени обработки) значительно меньше, чем в случае аммонитов.

Заметим, что аммоншеддит I не может служить примером наиболее мощного представителя рассматриваемой группы взрывчатых веществ; здесь не исключена возможность получения смесей с более значительной мощностью и скоростью детонации порядка 5500—6000 *м/сек.*

Введение в смеси щелочных нитратов не только уменьшает чувствительность, как это было указано выше, но и взрывное действие их, и тем более, чем выше содержание в смеси нитрата, что в значительной степени снижает эффективность применения перхлората аммония. При этом снижение взрывного действия происходит за счет уменьшения скорости детонации и, главным образом, за счет уменьшения объёма газообразных продуктов взрыва. Снижение взрывного действия несколько компенсируется повышенной плотностью, обусловленной наличием нитратов.

Несмотря на наличие в продуктах взрыва твердого остатка, взрывчатые смеси с перхлоратом аммония и нитратами являются сравнительно мощными, не уступающими по силе аммиачноселитренным взрывчатым веществам.

Из-за большой гигроскопичности аммонперхлоратиты имеют наибольшую из всех описанных здесь взрывчатых веществ склонность к слеживанию. Вследствие этого патроны с этими веществами должны быть хорошо парафинированы и при патронировании взрывчатое вещество не должно сильно уплотняться.

Плотность патронирования аммонперхлоратитов, как и для смесей с хлоратами и перхлоратом калия, в сильной степени зависит от состава и находится в пределах 0,9—1,67. Для простейших составов, имеющих пониженную чувствительность, плотность патронирования составляет примерно 1,0; для такого мощного состава, как террит, она достигает 1,67.

Чувствительность аммонперхлоратитов без нитратов к капсюлю-детонатору такая же, как и хлоратитов. С добавлением нитратов она понижается.

При уплотнении смесей восприимчивость к детонации в сильной степени понижается; так, по Дотришу[26], шеддит типа I при плотности 0,6—0,9 (непрессованный) детонирует от капсюля-детонатора с 0,3 *г* гремучей ртути; при плотности 1,3 необходимо 1,5 *г*, а при плотности 1,4 взрывчатое вещество не детонирует уже от трехграммового капсюля-детонатора.

Передача детонации на открытом воздухе для составов с нитропроизводными происходит сравнительно хорошо.

В отношении простейших составов имеется указание, что они передают детонацию при положении патронов впритык. Даже взрывчатое вещество P в свежеприготовленном состоянии передает детонацию на 2—3 *см* (на свинцовой плите, диаметр патрона 28 *мм* и вес 75 *г*). При хранении способность к передаче детонации уменьшается, особенно при наличии в смеси нитрата натрия. По Вандони[27] состав P после 7 месяцев хранения не передавал детонацию даже при положении впритык.



Передача детонации простейших составов, как и все их взрывчатые свойства вообще, в сильной степени зависят от измельчения окислителя. По Вандони, степень измельчения перхлората и нитрата следующим образом сказывается на передаче детонации составом P:

1) соли, не проходящие через сито № 160 *, не передают детонацию совершенно;

2) соли, не проходящие через сито № 200, передают детонацию только при положении впритык;

3) соли, проходящие через сито № 200, передают детонацию на 3—4 *см.*



Фиг. 9. Зависимость скорости детонации аммоншеддитов от плотности.

Скорость горения аммонперхлоратитов зависит от их состава. Смеси, не содержащие щелочных нитратов, сгорают со скоростью около 100 *мм/сек.* Добавка щелочных нитратов делает эти смеси трудно загорающимися, причем горение не передается на всю массу вещества.

Укажем, что горение простейших аммонперхлоратитов происходит со скоростью 16 *мм/сек.* Введение же в их состав нитрата натрия иногда совершенно прекращает горение.



Фиг. 10. Изменение чувствительности аммоншеддита I к капсюлю-детонатору в зависимости от плотности.

Скорость детонации аммонперхлоратитов в сильной степени зависит от плотности заряда. Характер этой зависимости показывают кривые (фиг. 9) скорости детонации для взрывчатых веществ I и II. Здесь также ясно заметна флегматизирующая роль нитрата натрия, уменьшившего скорость детонации взрывчатого вещества II примерно на 700 *м/сек.*

Восприимчивость к детонации аммоншеддитов с повышением плотности сильно уменьшается и при плотности около 1,5 от капсюля-детонатора они уже не взрывают. При плотности

* Число отверстий на линейный дюйм.

1,3 хотя и происходит детонация всего заряда, но протекает она с пониженной скоростью (фиг. 10).

Понижение чувствительности аммоншеддитов к капсюлю-детонатору при хранении объясняется слеживанием и спеканием составов, и следовательно, увеличением их плотности.

Кроме того, как показали опыты Вандони[28], независимо от слеживания содержание в смесях нитрата натрия приводит к понижению восприимчивости к детонации аммонперхлоратных взрывчатых смесей вследствие постепенного роста кристаллов (рекристаллизации) нитрата, происходящего под влиянием влаги, поглощаемой натровой селитрой.

В смесях, не содержащих нитрат натрия, например, в составе 86/14, роста кристаллов перхлората аммония не происходило.

ГЛАВА VII

## ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРАТНЫХ И ПЕРХЛОРАТНЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Хлоратные взрывчатые вещества типа шеддита применяются, главным образом, во Франции, Италии и Швейцарии, причем в последней с большим успехом применяют желатиншеддиты, дающие хороший эффект при работе с ними во влажной, не слишком твердой породе. Во Франции шеддиты очень часто употребляются при работах в рудниках и карьерах и даже в некоторых каменноугольных шахтах, не содержащих рудничного газа. Шеддитами снаряжаются также и некоторые сорта ракет, предназначаемых для рассеивания градовых туч. Вообще взрывчатые свойства французских шеддитов очень разнообразны, и это дает возможность с успехом применять их в самых различных условиях ведения взрывных работ.

По данным французской комиссии по взрывчатым веществам, шеддиты 41 и 60 дают следующий выход взрываемой породы (в очень твердом грунте):

| | |
|---|---|
| Динамит I | 0,39 *л/кг* |
| Шеддит тип 60 | 0,43 „ |
| Шеддит тип 41 | 0,24 „ |

Во Франции применяется также взрывчатое вещество О № 3 («Прометей»). По взрывному действию оно стоит между черным порохом и динамитом и может с успехом быть использовано для разрушения каменных конструкций.

Стоимость хлоратных взрывчатых веществ во Франции невысока, и поэтому они свободно могут конкурировать там с динамитами и аммонитами.

В Германии в настоящее время применяется лишь хлоратит 3. Он применяется в сельском и лесном хозяйстве, для добычи строительного материала, в железнорудной промышленности и, главным образом, в калийной и соляной промышленности. В соляной промышленности Германии в 1931 г. было израсходовано 80 млн. *кг*, а в 1935 г. — 35 млн. *кг* этого взрывчатого вещества.



При применении хлоратита 3 всегда нужно помнить о его плохой передаче детонации и пониженной чувствительности к капсюлю-детонатору. Без учета этих его особенностей применение хлоратита всегда кончается неудачей, как это часто случалось при работе с ним в Соликамских калийных рудниках.

Для успешного применения хлоратита 3 требуется, чтобы взрываемая порода была некрепка и однородна, как, например, соль и песчаник, и свободна от трещин и слоистости, при наличии которых детонация легко прекращается. В противном случае часто получаются отказы и неполные взрывы. Кроме того, для его инициирования необходимо применять мощный капсюль-детонатор или, лучше, заряд другого взрывчатого вещества. Наконец, следует избегать применения чрезмерно удлиненных зарядов, ослабляющих действие взрыва.

Во время войны 1914—1918 гг. хлоратные взрывчатые вещества применялись в основном для подрывных целей.

Кроме инженерных войск, хлоратные взрывчатые смеси применялись для снаряжения ручных гранат, а также в траншейной артиллерии.

Во Франции во время войны 1914—1918 гг. шеддиты находили большое применение для снаряжения бомб, мин, гранат и петард.

Перхлоратные взрывчатые вещества, помимо применения их в качестве подрывных ВВ (подрывные фугасы, мины), в большом количестве применялись в траншейной артиллерии, а также для снаряжения авиационных бомб.

Применение перхлоратных взрывчатых веществ (кроме составов с перхлоратом аммония без нитратов) не представляет большей опасности по сравнению с аммонитами, поэтому специально не останавливаемся на технике безопасности их промышленного применения.

При применении хлоратных взрывчатых веществ всегда нужно помнить об их повышенной чувствительности к трению и принимать меры для устранения причин, могущих вызвать трение, для чего рекомендуется:

1) прочная оболочка патронов;
2) ровная поверхность шпура (машинное бурение);
3) диаметр шпура должен быть больше, чем диаметр патрона (патрон должен входить свободно);
4) шпур не должен содержать буровой муки.

Соблюдение указанных требований в значительной степени предохраняет от несчастных случаев при взрывных работах.

Несчастные случаи при работе с хлоратными взрывчатыми веществами в каменоломнях Германии в 1929 г. происходили, главным образом, по следующим причинам:

1) вталкивание патронов без капсюля в шпур железным буром — два случая;
2) вталкивание патронов деревянным забойником — три случая;

7*

3) ввод боевика с силой — четыре случая;
4) выбуривание отказов — один случай;
5) удар по капсюлю, выпавшему из боевика, — один случай.

Несчастные случаи при применении хлоратных взрывчатых веществ в сильной степени зависят от качества применяемых смесей, а также от обученности рабочих (подрывников). Так, например, по Иостену[29], в 1915 г. (с 1 января по 30 сентября) при работе с хлоратными взрывчатыми веществами в одном из горных округов Германии было 64 несчастных случая. Большое число несчастных случаев автор объясняет в основном необученностью рабочих и недостаточным освоением хлоратных взрывчатых веществ, вводившихся взамен других. Из этого числа несчастных случаев на повышенную чувствительность к удару, трению и толчку (недостаточные размеры и плохое состояние стенок шпура) приходится 11 случаев, на отказы — 20 случаев и на неосторожное обращение — 33 случая. В 1916 г., вследствие приобретения некоторого опыта работы с хлоратными взрывчатыми веществами, число несчастных случаев значительно снизилось. В этом году на 11 больших каменноугольных шахтах при работе с хлоратными взрывчатыми веществами на 2 880 000 взрывов было только 20 несчастных случаев, из которых шесть случаев вызваны запозданием взрыва (низкое качество бикфордова шнура), два отказом и два ударом, трением и толчком.

## Хранение и перевозка

Французская комиссия по взрывчатым веществам, исходя из мощности взрывчатых веществ и вероятности их взрыва, сделала допущение, согласно которому динамиты и хлоратные взрывчатые вещества в равных весовых количествах эквивалентны друг другу.

Если в отношении условий хранения хлоратные взрывчатые вещества * еще можно отнести к динамитам, то с перхлоратными взрывчатыми веществами этого сделать нельзя. Их следует отнести скорее всего к аммиачноселитренным взрывчатым веществам, для которых установлена предельная емкость хранилища 240 *т*, или установить для них предельную емкость хранилища 100—120 *т*.

Обвалование хранилищ с хлоратными и перхлоратными взрывчатыми веществами следует производить только в том случае, если необходимо сократить обусловленные законом безопасные расстояния от прочих объектов.

По существующему у нас законодательству, предельная емкость поверхностных расходных складов для хлоратных взрывчатых веществ может достигать 8000 *кг*[30] (склад V класса), а для перхлоратных взрывчатых веществ — 16 000 *кг* (при условии отнесения их к III группе). Подземные расходные склады должны содержать не более 1000 *кг* взрывчатых веществ.

Совместное хранение перхлоратных взрывчатых веществ может быть разрешено со всеми взрывчатыми веществами, за исключением черного пороха и хлоратитов. Хлоратиты можно хранить совместно с другими взрывчатыми веществами (исключая черный порох) только в том случае, если ящики с ними не вскрываются в хранилище. В расходных складах при небольших количествах хлоратита совместное хранение его в одном помещении с другими взрывчатыми веществами может быть разрешено при наличии перегородки, изолирующей хлоратит от соприкосновения с другими ВВ.

Условия хранения (температура, влажность) хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ мало отличаются от условий хранения аммиачноселитренных взрывчатых веществ. При хранении смесей с нитросоединениями необходимо периодически проверять наличие в них кислотности.

Сроки хранения хлоратных и перхлоратных взрывчатых веществ могут колебаться от 6 до 12 месяцев, в зависимости от условий хранения (влажность воздуха), состава и плотности смеси и качества парафинирования.

Перевозка. Применяемые в настоящее время хлоратные взрывчатые вещества вполне допустимы к перевозке железнодорожным, водным, авто- и гужетранспортом. В некоторых странах эти взрывчатые вещества допущены к перевозке по железным дорогам в неограниченных количествах. Во Франции (распоряжение 1904 г.) и в Англии (распоряжение 1900 т.) шеддиты допущены к перевозке при соблюдении тех же условий, что и при перевозках черного пороха. В Швейцарии (распоряжение от 1904 г.) перевозка разрешена в неограниченных количествах (как обыкновенный товар и посылки большой скорости).

Согласно германской железнодорожной инструкции, хлоратные взрывчатые вещества должны грузиться отдельными порциями весом не более 200 *кг* и лишь при условии, если ВВ отвечают специально поставленным требованиям; например, по постановлению от 27 февраля 1935 г. * они должны иметь чувствительность не выше, чем имеет взрывчатая смесь состава: 80% хлората калия, 10% динитротолуола, 5% тринитротолуола, 4% касторового масла и 1% древесной муки, и упаковываться в ящики весом не более 25 *кг*.

В отношении условий перевозок перхлоратные взрывчатые вещества обычно приравниваются к хлоратным взрывчатым веществам.

По существующему у нас положению по перевозкам взрывчатых веществ хлоратные взрывчатые вещества могут быть отнесе-

* На фабрике в Лительсгейме хлоратит 3 хранится в двух хранилищах по 30 *т* в каждом.

* Приложение к Z. Schiess.-u. Sprengst. № 6 (1935)—хлоратные ВВ отнесены к классу 1A, группа 2; к той же группе отнесены динамиты и черный порох.

ны к III группе — «более опасные ВВ» (динамиты с содержанием более 12% нитроглицерина, черный порох и др.), а перхлоратные — ко II группе — «опасные ВВ» (пироксилин, 12%-ный гризутин, бездымные пороха и др.). Грузы III и II групп разрешается грузить в вагон не свыше $^{2}/_{3}$ его подъемной силы.

Хлоратит 3 в отношении опасности перевозок следует отнести ко II группе *.

---

## ЛИТЕРАТУРА


1. Les explosifs dans les mines, Paris, 68 (1932).
2. Z. Schiess.-u. Sprengst. 8 (1923).
3. Н а о у м, Пороха и взрывчатые вещества, Госхимтехиздат, М-Л., 1932, стр. 130.
4. Gli explosivi da mina per i lovori del genio di compagna, Roma. 87.
5. Z. Schiess.-u. Sprengst. 120 (1925).
6. E s c a l e s, Chloratsprengstoffe, S. 150.
7. Н. С о к о л о в, Взрывное дело, вып. 22, 59 (1935).
8. К а с т, Взрывчатые вещества и средства воспламенения, Госхимтехиздат, М., 1932, стр. 332.
9. E s c a l e s, Chloratsprengstoffe, S. 163.
10. Шведск. пат. 30408 (1909); англ. пат. 26334 (1910); амер пат. 1058891 (1913); амер. пат. 1061774 (1913); фр. пат. 422727 (1910).
11. В е н е н, Б ю р л о, Л е к о р ш е, Пороха и взрывчатые вещества, ОНТИ, М., 1936, стр. 480.
12. Ш т е т б а х е р, Пороха и взрывчатые вещества, стр. 456.
13. Герм. пат. 317030 (1917).
14. E s c a l e s, Chloratsprengstoffe, S. 132.
15. Горный журнал, т. IV, 117 (1907).
16. Горный журнал, т. IV, 117 (1907).
17. В е н е н, Б ю р л о, Л е к о р ш е, Пороха и взрывчатые вещества, стр. 475, (1936).
18. К а с т, Взрывчатые вещества и средства воспламенения, стр. 322.
19. Горный журнал, т. IV, 117 (1907).
20. В е н е н, Б ю р л о, Л е к о р ш е, Пороха и взрывчатые вещества, стр. 475, (1936).
21. Mém. poudr. Salp., XI, 22; E s c a l e s, Chloratsprengstoffe, S. 117.
22. E s c a l e s, Chloratsprengstoffe, S. 136.
23. Горный журнал, т. IV, 117 (1907).
24. Ш т е т б а х е р, Пороха и взрывчатые вещества, стр. 452. (1936).
25. Z. Schiess. - u. Sprengst. 210 (1927).
26. Mém. poudr. Salp., XIV, 219 (1906—1907).
27. Mém. poudr. 151 (1926).
28. Mém. poudr. 151 (1926).
29. Kali, № 9, 141 (1921).
30. Справочник по взрывному делу, т. I, стр. 411.


---

* В Германии хлоратит 3 допущен к перевозке (в виде исключения) в неограниченных количествах. Menie., Z. Schiess.- u. Sprengst. 154 (1931).


Редактор *В. З. Смоляницкий.*

Тираж 3250. Подписано к печати 14/II 1941 г. А35074. Колич. печ. листов $6^{1}/_{2}$. Колич. уч.-авт. листов 7,27. Колич. знаков в печ. листе 48 000. Зак. 1219/625. *Цена 4 руб. 50 коп.*

Московская типография Оборонгиза.